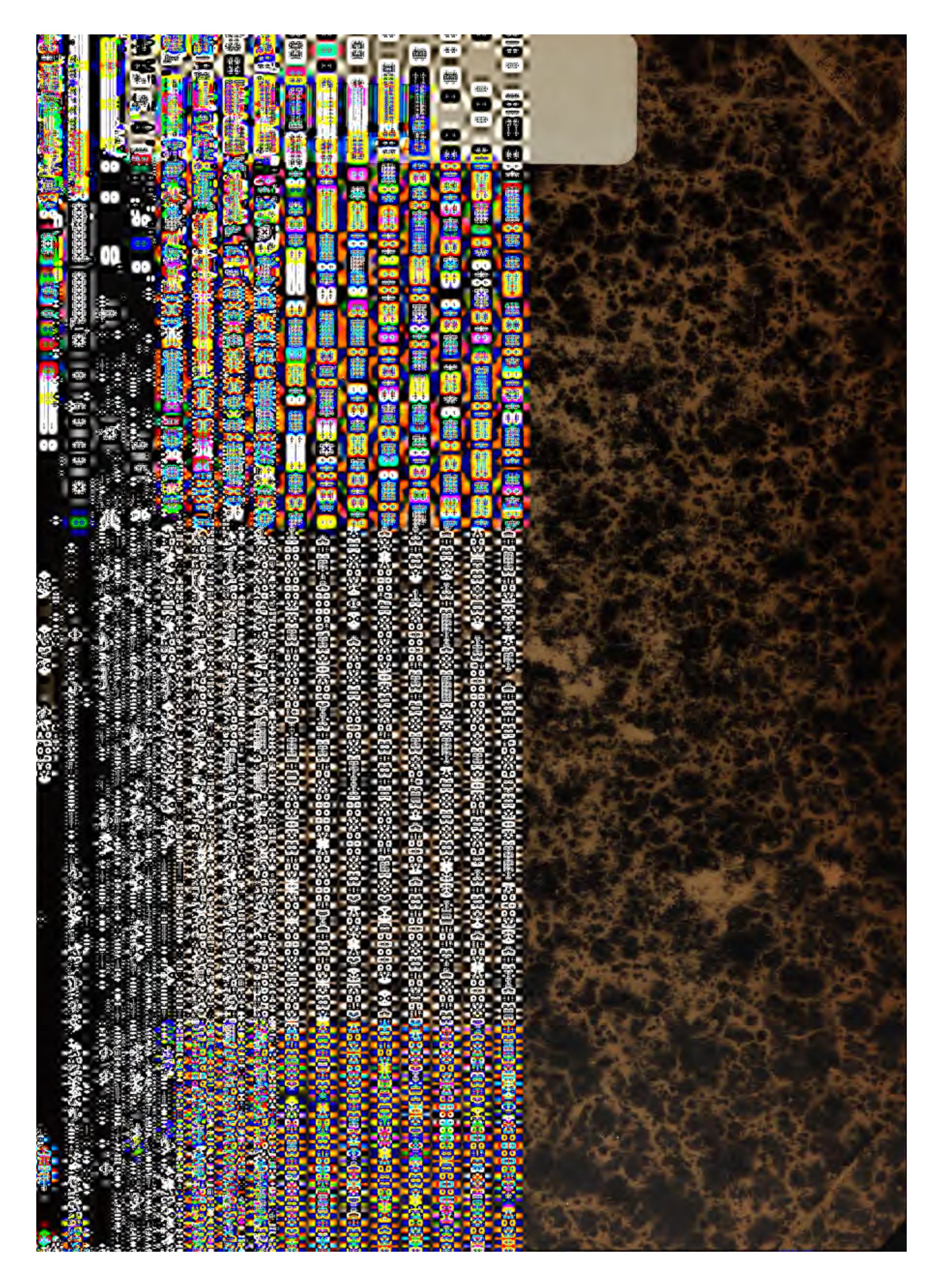
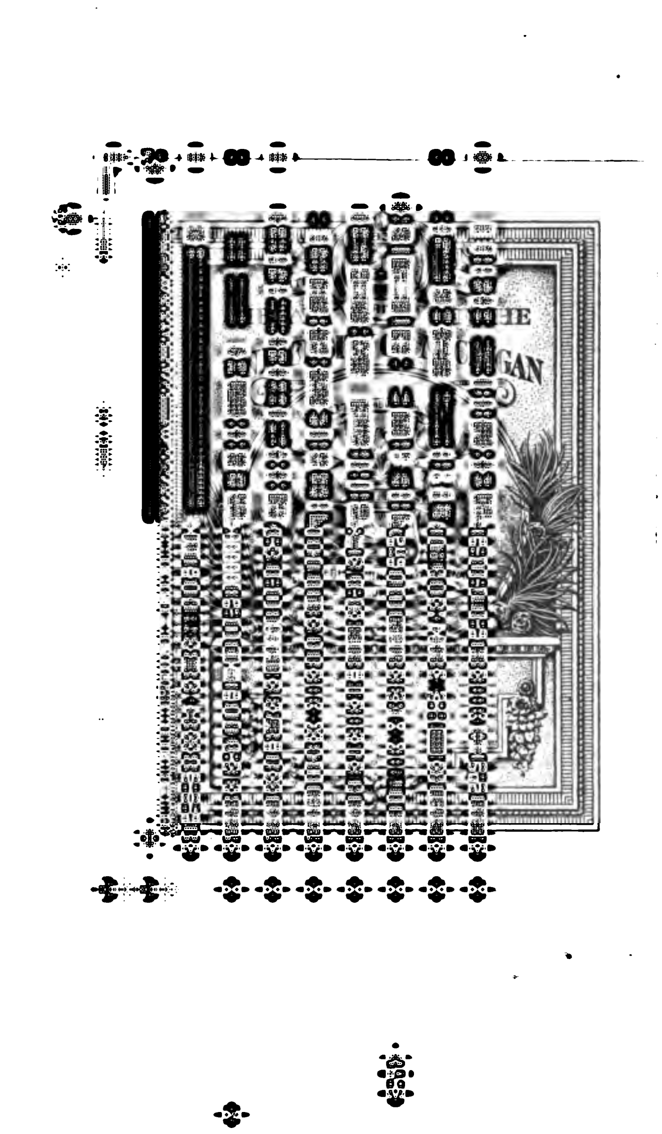


[illegible] HE

[illegible] GAN

[illegible]



PHYSIKALISCHE CHEMIE

DER

KRYSTALLE.

Sonder-Abdruck

aus

„Graham-Otto's Ausführlichem Lehrbuch der Chemie".

I. Band. 3. Abtheilung.

PHYSIKALISCHE CHEMIE

DER

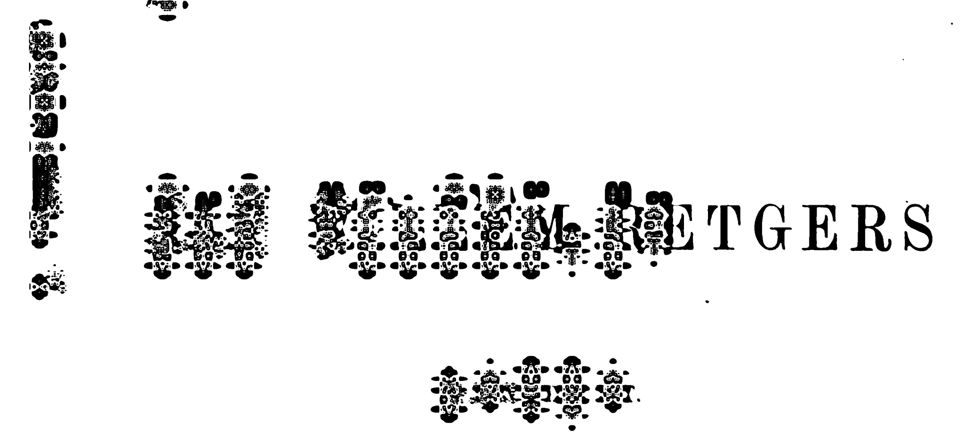
KRYSTALLE.

VON

ANDREÁS ARZRUNÍ.

MIT ACHT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1893.



VORWORT.

Gegenwärtige Schrift bildet einen Theil der unter der Leitung des Herrn **Landolt** herausgegebenen dritten Abtheilung des ersten Bandes von „**Graham-Otto's** ausführlichem Lehrbuch der Chemie". Dass sie auch in Gestalt einer Sonderausgabe erscheinen durfte, verdanke ich dem Entgegenkommen sowohl des Herrn Herausgebers als auch der Verlagsbuchhandlung.

Schon vor vielen Jahren hatte ich eine Zusammenstellung der Erfahrungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie der Krystalle geplant und allmählich in die weit zerstreute Litteratur über die mannigfaltigen in dieses Gebiet hinein gehörenden Fragen Einblick gewonnen. Zur Verwirklichung gelangte mein Vorhaben nur dadurch, dass Herr **Landolt** mir die Ehre erwies, mich zum Mitarbeiten an der neuen Auflage des von ihm herauszugebenden Werkes aufzufordern. Auch nach Uebernahme dieser Aufgabe, die mir viel Freude, aber auch viel Mühe verschaffte, verstrich eine geraume Zeit, ohne dass ich den für die Fertigstellung meines Manuscriptes festgesetzten Termin einzuhalten vermochte. Dies zu bedauern habe ich jedoch gegenwärtig keinen Anlass. Wäre ich zur rechten Zeit mit der Ausarbeitung fertig geworden, so hätte sich meine Schrift schon bald nach ihrem Erscheinen als veraltet herausgestellt, da ich die Arbeiten, die einen neuen Zeitabschnitt in der Forschung nach dem Zusammenhang der chemischen und physikalischen Eigenschaften krystallisirter Körper eröffnen, nur zum geringsten Theil hätte berücksichtigen können.

Es sind vornehmlich die Arbeiten des Herrn J. W. **Retgers**, welche ich als solche betrachte. Diesem ausgezeichneten Forscher gebührt das Verdienst, mit Hülfe exacter Methoden die Kenntniss

der Gesetze des Isomorphismus in entscheidender Weise gefördert zu haben, wiewohl vor ihm Herr Dufet wichtige Beiträge zur Erkenntniss gewisser Gesetzmässigkeiten geliefert hatte.

Dass die von Herrn Retgers beschrittene Bahn die richtige ist, dafür legen ein beredtes Zeugniss ab jene vielen Arbeiten, welche, durch das Studium der seinigen angeregt, zur Bestätigung seiner Ergebnisse führten.

Nicht Speculationen, sondern durchdachte und exact durchgeführte Versuche haben die Erkenntniss der Naturgesetze gefördert. Die auf experimenteller Grundlage nicht fussenden Hypothesen und Theorieen, selbst die geistvollsten unter ihnen — und die Krystallchemie hat nicht nur solche zu verzeichnen — erwiesen sich oft genug als unzulänglich und haben den früher abgelegten folgen müssen. Dem exacten Experiment aber verbleibt der unbestrittene Werth, unerschütterlich Feststehendes zu sein.

Die Anordnung in der Zusammenstellung schien mir sich von selbst zu ergeben: ein Blick auf den Inhalt giebt über sie Auskunft. — Das Material bin ich bestrebt gewesen aus den Originalarbeiten zu schöpfen, was zu meiner grossen Befriedigung in der überwiegenden Mehrzahl von Fällen möglich wurde. Wo mir aber der Inhalt einer unzugänglichen Schrift nur nach Auszügen bekannt wurde, habe ich nicht versäumt, dies zu bemerken, schon um wegen des Citats nicht verantwortlich gemacht zu werden. Auf die Quellen selbst zurückzugehen schien, abgesehen von dem hohen Genuss, welchen ihr Studium verschafft, schon deswegen geboten, um den Irrthümern oft recht unverlässlicher Referate zu entgehen, welche allzu häufig mit einer namentlich die Gegenwart kennzeichnenden Hast verfasst werden und an dem Fortschleppen zahlreicher falscher Angaben und durch diese beeinflusster Folgerungen durch die Litteratur keine geringe Schuld tragen, da sie leider nicht selten von vertrauensseligen Autoren verwerthet werden. — Bei den von mir herrührenden Citaten, sowie bei Formeln und Zahlen hoffe ich nicht gar zu viel Schreib- oder Setzerfehler stehen lassen zu haben, was immerhin, bei der umfangreichen Litteratur, die ich durchzuarbeiten hatte, nicht ausgeschlossen ist. Auf eine Controle aller übernommenen Zahlenangaben habe ich verzichten und oft den von mir angezogenen Autoren selbst die Verantwortung überlassen müssen.

Während der Drucklegung meiner Schrift wurden so viele einschlägige Arbeiten veröffentlicht, dass Nachträge wünschenswerth erschienen. Bei dieser Gelegenheit hielt ich es für richtig, theils Uebersehenes, theils Vergessenes mit aufzunehmen, ebenso einige auf den Text bezügliche sachliche wie formelle Correcturen anzubringen, da sich z. Thl. recht ärgerliche Versehen meinerseits herausgestellt hatten.

Indem ich meine Schrift in dieser Gestalt der öffentlichen Beurtheilung übergebe, bilde ich mir nicht ein, etwas Vollkommenes geschaffen zu haben. Wer der Kritik weite Rechte einräumt, beginnt damit, sie an eigenen Arbeiten zu üben und vielleicht in strengerer Weise, als es jemals ein Anderer, dem Gegenstande ferner Stehender zu thun im Stande wäre. Daher bitte ich nicht um Nachsicht.

Wer seine Aufgabe gewissenhaft zu erfüllen bestrebt ist, setzt natürlich sein bestes Können ein, und wenn er, nach Erledigung der Arbeit, auch einsieht, dass er doch hätte Besseres leisten können, so hat er sich darum nicht den Vorwurf leichtsinnigen Arbeitens zu machen. Ist es ihm um die Sache zu thun, nicht darum, von wem ein Ergebniss herrührt, ob von ihm selbst oder einem Anderen, so nimmt er jede sachliche Kritik als einen Gewinn mit Dank an. Darum bitte auch ich um eine strenge Kritik meiner Schrift: nicht nur ist mir persönlich jede Belehrung erwünscht, ich nehme sie namentlich mit Anerkennung entgegen, weil sie die Sache fördert.

Allen Herren, welche die Güte hatten, mich mit freundlichen Rathschlägen zu unterstützen, sage ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank! Namentlich gebührt ein solcher Herrn J. W. Retgers im Haag, sowie den Herren Stan. Jolles und O. Wiener in Aachen. Erstgenanntem verdanke ich eine sorgfältige kritische Durchsicht der Reinabzüge, viele Berichtigungen und auch sonst unmittelbar oder mittelbar einen grossen Antheil an den Nachträgen; den beiden letztgenannten Herren bin ich für die Hülfe beim Lesen der Correcturbogen und für das damit verbundene Opfer an Zeit, welches sie mir in freundlichster Weise brachten, aufrichtig verpflichtet; noch mehr aber für die Beseitigung mancher Schroffheit im Ausdruck, die meiner Sprache anhaftet und von welcher ich mich weder freisprechen kann, noch will.

Endlich habe ich der Verlagsbuchhandlung der Herren Friedr. Vieweg & Sohn für die sorgfältige Drucklegung meiner Schrift meinen verbindlichsten Dank abzustatten. Ich thue es nicht, um den herkömmlichen Ueblichkeiten zu entsprechen, vielmehr der tiefsten Empfindung folgend, da ich bei allen meinen Wünschen ein stets geneigtes Entgegenkommen fand.

Aachen, im Juni 1893.

Andreás Arzruni.

INHALTSVERZEICHNISS.

EINLEITUNG.

Dem synthetisch arbeitenden Chemiker ist es bekannt, dass je reiner, d. h. freier von fremden mechanischen Beimengungen ein fester Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung ist, er um so leichter in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann. Namentlich kommt es beim Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie häufig genug vor, dass die Fähigkeit eines Körpers zu krystallisiren zu seiner Darstellung in reinem Zustande benutzt wird. Das Umkrystallisiren wird in Folge dessen als Trennungsmittel angewendet, zumal jedem Körper ein eigener Grad von Löslichkeit zukommt und er daher aus einem mechanischen Gemenge gesondert, nicht gleichzeitig mit anderen, auskrystallisiren muss [1]). Aber auch eine andere Eigenschaft lässt sich zur Unterscheidung

[1]) Die auf einer eigenen Löslichkeit jedes Körpers bei gegebener Temperatur beruhende fractionirte Krystallisation hat ihr Analogon in der fractionirten Destillation, welche ihrerseits auf der jedem Körper eigenen Verdampfungstemperatur beruht. — Die jetzt allgemein anerkannte Thatsache der Reinigung durch Umkrystallisiren war im Jahre 1814 noch eine strittige Frage. Desormes und Clément (Ann. chim. **92**, 248. De l'épuration des corps par la cristallisation) unternahmen es daher, die Wahrheit dieser Thatsache nachzuweisen und stellten zu diesem Behufe mannigfaltige Versuche an. Sie erwähnen, dass die Mehrzahl der damaligen Chemiker entgegengesetzter Ansicht war, ja, um eine grössere Reinheit der Salze zu erlangen, sogar die Krystallisation zu hindern empfahl. Deswegen wurde zu jener Zeit in fiscalischen Fabriken der Salpeter durch fortwährendes Umrühren der erkaltenden Lösung „raffinirt". Denselben Gegenstand behandelte auch Armand Séguin (Ann. chim. **92**, 70, 1814) und gelangte zu demselben Ergebniss. Vergl. auch Longchamp, Ann. chim. phys. 1818, **9**, 200. Bemerkenswerth ist es übrigens, dass Haüy bereits im Jahre 1801 (Traité de Min. **1**, 161) die Reinigung der Salze (speciell des Salpeters) durch mehrfache Auflösung und erneute Krystallisation bekannt war. Aber auch schon zu einer viel früheren Zeit, um die Mitte des achten Jahrhunderts, hatte der Alchemist Geber (Dschâbir Ben Hajjân oder el-Sufi) Umkrystallisiren als Reinigungsmittel für künstliche Salze vorgeschrieben. Vergl. Kopp, Geschichte d. Chemie, Braunschweig **2** (1844), 402; Kopp, Beiträge zur Gesch. d. Chemie, Braunschweig **3** (1875), 13 u. 39. Ueber fractionirte Krystallisation, Lösungsfähigkeit übersättigter Lösungen vergl. ferner: Berthollet, Statique chimique **1**, 52 ff., 92 ff. 1803; Vauquelin, Expériences sur la dissolution du sel marin etc. Ann. chim. **13**, 86, 1792; Lowitz, Ann. chim. **22**, 26, 1797.

verschiedener in Gemengen befindlicher Stoffe verwerthen — die Krystallgestalt.

Dass jedem festen Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung eine eigene Krystallgestalt zukommt, ist ein Erfahrungssatz, welchen bereits Romé de l'Isle erkannt und namentlich Haüy seinem ganzen Werthe nach zu würdigen gelehrt hat[1]). Aus demselben lässt sich schliessen, dass chemische Zusammensetzung und Krystallgestalt nicht von einander unabhängige Eigenschaften der Körper sind, dass sie vielmehr in einem engen, gewissen Gesetzen unterworfenen Zusammenhange mit einander stehen.

Im Nachstehenden sollen diese Gesetze, soweit sie erforscht sind, dargelegt werden. Dafür ist es aber nicht überflüssig, zunächst einige allgemeine Begriffe über das Wesen und die hauptsächlichsten Eigenschaften jener Gebilde, welche Krystalle genannt werden, in Erinnerung zu bringen.

Ein Krystall ist ein fester Körper von regelmässigem innerem Bau, durch welchen auch seine äussere regelmässige Begrenzung bedingt ist. Allein reicht diese letztere Eigenschaft zur Definition des Begriffes „Krystall" nicht aus. Man kann einem structurlosen (amorphen) Körper, wie Glas, künstlich eine regelmässige Gestalt, etwa diejenige eines Würfels, einer regelmässigen zwölfflächigen Pyramide u. dergl. verleihen, vermag ihn aber dadurch nicht mit einem regelmässigen inneren Bau zu versehen, ihn in einen Krystall umzuwandeln. Wird, umgekehrt, die äussere regelmässige Begrenzung eines regelmässig gebauten Körpers zerstört, so

---

[1]) Romé de l'Isle war von der Richtigkeit seiner Auffassung so sehr durchdrungen, dass er sie gegen angesehene Gelehrten jener Zeit, wie Bergmann und namentlich den maassgebenden Grafen de Buffon, vertheidigte. Er citirt u. A. auch des letzteren Ausspruch: „La forme de cristallisation n'est pas un caractère constant mais plus équivoque qu'aucun autre des caractères par lesquels on doit distinguer les minéraux" (Cristallogr. 2de édit. 1783, **1**, XVIII), um sein Erstaunen darüber auszudrücken. Er selbst definirt die Krystallisation als „la propriété d'affecter une figure polièdre constante et déterminée dans chaque espèce" (ibid. **1**, 1). Weiter spricht er sich noch deutlicher aus. Nachdem er hervorgehoben hat, dass dieselben Formen zwar an vielen Substanzen auftreten und also diese Eigenschaft allein nicht ausreicht, um als Grundlage für eine Klassification zu dienen, fährt er fort: „mais celà n'empêche point que ces formes ne puissent être considérées comme un des principaux caractères distinctifs de chacune des substances où elles se manifestent, puisqu'elles dérivent de la nature même de ces substances et de la combinaison plus ou moins intime de leurs principes constituants" (ibid. **1**, 76). — Zur Beurtheilung des Standpunktes von Haüy bedarf es kaum ausdrücklicher Citate, da ja sein ganzes System auf dem Principe aufgebaut ist, dass jedem Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung eine besondere Form eigen ist. Auf diesem Principe beruht auch die mikrochemische Analyse, welche von zahlreichen Forschern, namentlich bei mikroskopischen Untersuchungen von Gesteinen, angewandt wird. Als Methode eingehend ausgearbeitet, bildet sie den Gegenstand einer umfassenden Litteratur. Erwähnt mögen nur werden: Bořický, Arch. naturw. Landesdurchf. von Böhmen 1877, III, [5]; Th. H. Behrens, Versl. en meded. af d. natuurk. [2] XVII, Amsterdam 1881 und desselben Verfassers ausgezeichnetes „Essai d'une Méthode d'analyse qualitative microchimique" in Ann. de l'École Polytéchn. de Delft. 1890, **6**, 82 bis 176 (vergl. auch N. Jahrb. f. Min. Beilageband **7**, 435, 1891). O. Lehmann, Wiedem. Ann. 1881, **13**, 506; Haushofer, Mikrochemische Reactionen, Braunschweig 1885; Klement et Renard, Réactions microchimiques, Bruxelles 1886, sowie die ansehnliche Reihe der Arbeiten des Herrn A. Streng im N. Jahrb. f. Min.

wird er hierdurch seiner inneren Structur nicht beraubt. In dem ersten Falle ist die Gestalt von dem Bau unabhängig und willkürlich; im zweiten ist sie das gesetzmässige Ergebniss des letzteren.

Es sind physikalische Eigenschaften der Krystalle, welche zur Annahme und zum Nachweis eines regelmässigen Baues in denselben geführt haben. Es hat sich ergeben, dass bestimmte Eigenschaften an ganz bestimmte Richtungen in den Krystallen gebunden sind, während andere Richtungen ein abweichendes Verhalten aufweisen.

Auf Grund des gesetzmässigen Verhaltens der Krystalle den Einwirkungen des Lichtes, der Wärme u. s. w. gegenüber, aus der Constanz der Elasticität, der Härte, der Cohäsion u. s. w. in bestimmten Richtungen hat man geschlossen, dass sie ganz bestimmte Anordnungen ihrer kleinsten Theilchen besitzen müssen. Neuere Untersuchungen haben denn auch gezeigt, welche Anordnungen möglich, welche andere vollkommen ausgeschlossen sind, und erwiesen, dass die möglichen Anordnungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften im Allgemeinen und ihrer Symmetrieverhältnisse im Besonderen sich genau mit den beobachteten Symmetriefällen decken. Auf theoretischem Wege ist man mithin dazu gekommen, festzustellen, dass nur die beobachteten Krystallsysteme möglich sind, und keine anderen [1]).

Zu einem und demselben Krystallsystem gehören alle diejenigen Krystallgebilde, welche denselben Grad der Symmetrie aufweisen, bezw. aus einem solchen sich gesetzmässig ableiten lassen. Da aber alle bekannten und abzuleitenden Fälle auf sechs Arten der Symmetrie zurückführbar sind, so ist auch die Zahl der Krystallsysteme — sechs. In einigen Krystallsystemen unterscheidet man aber mehrere Abtheilungen, die in gesetzmässigem Zusammenhange mit einander stehen. Lässt sich auch die Gesammtheit der krystallisirten Körper, welche recht gross ist, in diese wenigen Gruppen zusammenfassen, so muss die Gestalt jedes einzelnen ausser dem Grade der Symmetrie, welchem er angehört, sich noch durch andere Merkmale von derjenigen anderer Körper unterscheiden. Diese Merkmale nennt man krystallographische Constanten des Körpers und unterscheidet geometrische [2]) und physikalische. Die einen wie die anderen verdienen diese Bezeichnung im

---

[1]) Vergl. L. Sohncke, Gruppirung der Moleküle in den Krystallen — eine theoretische Ableitung der Krystallsysteme. Pogg. Ann. **132**, 75, 1867. — Die unbegr. regelm. Punktsysteme als Grundl. e. Theor. der Krystallstruct. Verh. naturw. Ver. Karlsruhe 1876, Heft VII. — Entw. e. Theor. der Krystallstruct., Leipzig 1879, in 8°. — Zurückweis. e. Einwurfs geg. d. neue Theor. d. Krystallstruct. Wiedem. Ann. **6**, 545, 1879. — Ableit. d. Grundges. d. Krystallogr. a. d. Theor. d. Krystallstruct. ibid. **16**, 489, 1882 und Verh. naturw. Ver. Karlsruhe 1882, Nr. 9. — Elementarer Nachweis einer Eigensch. parallelepiped. Punktsysteme, Zeitschr. f. Krystallogr. **13**, 209, 1888. — Ueber Spaltungsfl. u. natürl. Krystallfl. ibid. 214. — Bemerkung zu Herrn Wulff's Theor. d. Krystallstruct. ibid. **14**, 417, 1888. — Erweiterung d. Theor. d. Krystallstruct. ibid. 426. — L. Wulff, Ueber d. regelm. Punktsysteme, ibid. **13**, 503, 1888.

[2]) Die Erkenntniss der Beständigkeit der Flächenwinkel der Krystalle wird gewöhnlich Nikolaus Steno (1638 — 1687), der diese Eigenschaft am Bergkrystall (1669) beobachtete, zugeschrieben. Qu. Sella machte indessen [Relazione alla R. Accad. delle scienze di Torino sulla memoria di G. Struever intitolata „Studii sulla mineralogia italiana. Pirite del Piemonte e dell' Elba“; Atti R. Accad. Torino **4**, 285 (oder 14 des Sonderabdruckes), 1869 — Adunanza

Allgemeinen, streng genommen, nur bei gleichbleibender Temperatur während sie, bei Aenderung der letzteren, theils ihre Grösse, theils auch ihre Richtung verändern, jedoch stets unter Beibehaltung desselben Grades der Symmetrie. Es giebt indessen auch Fälle, in denen der Temperaturwechsel bei den geometrischen Constanten gar keine oder nur eine theilweise Aenderung hervorruft. Diese Unveränderlichkeit ist ganz allgemein für diejenigen Körper gültig, welche im sogenannten regulären System krystallisiren, während die theilweise Aenderung denjenigen Körpern eigen ist, welche, neben singulären, auch mehrere gleichwerthige Symmetrierichtungen besitzen, also dem sogenannten hexagonalen und dem tetragonalen System angehören.

Bezieht man die die Krystalle begrenzenden Flächen auf drei sich in einem Punkte schneidende, aber nicht in einer Ebene liegende Geraden (Axen), so können die Krystallgestalten jedes Körpers durch die relative Länge dieser Axen und deren gegenseitige Neigungen charakterisirt werden. Zu Axen müssen solche Geraden gewählt werden, welche entweder als Durchschnittslinien (Kanten) je zweier Flächen am Krystall wirklich vorhanden oder als solche möglich sind. In denjenigen Fällen, in welchen im Krystalle eine höhere Symmetrie, als die des Centrums herrscht, ist es zweckmässig und allgemein üblich, zu krystallographischen Axen solche Geraden zu wählen, die als Symmetrierichtungen ausgezeichnet sind. Reichen dieselben nicht aus [wie z. B. im sogenannten monoklinen oder monosymmetrischen System, bei welchem nur eine Symmetrierichtung (Symmetrieaxe) und in Folge dessen nur eine zu dieser normale Symmetrieebene vorhanden ist], so wählt man zu den übrigen Axen irgend welche Durchschnittsrichtungen zweier Krystallflächen mit der Symmetrieebene. Diese beiden Flächen müssen aber natürlich mit letzterer nicht einer und derselben Zone angehören, da ihre Spuren auf der genannten Ebene sonst zusammenfallen würden. Zu krystallographischen Elementen (geometrischen Constanten) wählt man diejenigen Abschnitte der Axen, welche eine sogenannte Einheitsfläche (Grundform, Primärform) an ihnen hervorbringt. Diese Längen (Axenlängen) sind im Allgemeinen von einander unabhängige, irrationale, weil mit der Temperatur veränderliche Grössen. Da durch Parallelverschiebung der Einheitsfläche (oder jeder anderen Krystallfläche) die Axen-

---

del 13. Dicembre 1868] darauf aufmerksam, dass schon Vanoccio Biringuccio (über diesen vergl. Poggendorff, Biogr. Handw.) in seiner Schrift „de la pirotechnia“, Venezia 1540, fogl. 29 auf die Beständigkeit der Winkel des Pyrites hinwies. Vergl. auch Alfonso Cossa, Su la vita etc. di Qu. Sella. R. Accad. dei Lincei, anno CCLXXXII, 1884 — 1885, Ser. 4a, Mem. Cl. d. sc. fis. mat. e nat. Vol. II, 13, Anm. — An einer grösseren Anzahl von Salzen beobachtete Domenico Guglielmini (1655 — 1710) dieselbe Eigenschaft und betonte, dass ein Körper (Salpeter) niemals die Gestalt eines anderen (Alaun) annehme, sondern sich durch Beständigkeit seiner Gestalt auszeichne, die auch bei veränderlicher Grösse und verschiedenartiger Ausdehnung ihrer Flächen in ihren Winkelwerthen unveränderlich bleibe. Er schloss daraus, dass auch in seinen kleinsten Theilchen der Krystall jedes Salzes dieselbe Gestalt besitze. Guglielmini's Schrift: De salibus. Dissert. physico-medico-mechanica 1688 oder 1707 war mir nicht zugänglich. Vergl. v. Kobell, Gesch. d. Min., München 1864, 19; Marx, Gesch. d. Crystallkunde, Carlsruhe 1825, 60 ff.; Kopp, Gesch. d. Chemie 2, 404, Braunschweig 1844.

längen in ihrem Längenverhältniss unverändert bleiben, so sind es nicht die absoluten, sondern die relativen Grössen (das sogenannte Axenverhältniss), welche constant sind und jede Krystallspecies charakterisiren. Von den drei Werthen wird der eine gewöhnlich zur Einheit gewählt und die beiden anderen in dieser Einheit ausgedrückt. Ist die Symmetrie des Körpers nicht höheren Grades und sind die gewählten Axen nicht auf einander senkrecht, so müssen ausser dem Axenverhältniss noch die von 90^0 abweichenden Neigungswinkel der Axen zu einander angegeben werden, welche ebenfalls zu den Elementen des Krystalls gehören.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit drei Axen. Nur in einem System, dem hexagonalen, bezieht man die Gestalten auf vier Axen, weil hierdurch die Symmetrieverhältnisse dieser Gruppe von Krystallen ungezwungener veranschaulicht werden.

Der allgemeinste Fall der Angabe der geometrischen Constanten würde diejenige der drei Axenlängen a, b, c bezw. des Verhältnisses $a:b$ und $c:b$ und der drei Axenwinkel α, β, γ (bezw. b/c, a/c, a/b) erfordern (asymmetrisches oder triklines System). Der allgemeinste Fall erfordert demnach die Bestimmung von fünf von einander unabhängigen Grössen. Sobald eine der drei Axen Symmetrieaxe ist und also zu den beiden anderen normal steht, hätte man neben a, b, c nur den einen Winkel β anzugeben (monosymmetrisches oder monoklines System, Angabe dreier Grössen). — Der dritte Fall ist dadurch gekennzeichnet, dass alle drei Axen Symmetrieaxen sind, senkrecht auf einander stehen und nur ihrem Werthe nach verschieden sind. Die Elemente sind dann: a, b, c (rhombisches System, Angabe von zwei Grössen). Werden zwei der Axen gleichwerthig, so reicht die Angabe der relativen Grössen von a und c aus (tetragonales oder quadratisches System). Es können endlich alle drei Axen eines dreiaxigen Systems gleichwerthig werden und eine Angabe der Elemente dann nicht mehr erforderlich machen (reguläres oder tesserales System). Das sechste, auf vier Axen bezogene System zeichnet sich dadurch aus, dass drei unter 60^0 sich schneidende Axen unter einander gleichwerthig sind, die vierte auf denselben senkrecht steht und dass zur Charakterisirung eines in diesem System krystallisirenden Körpers die Relation $a:c$ genügt (hexagonales System).

An einem und demselben oder an verschiedenen Krystallen desselben Körpers können ausser der Grundgestalt noch unendlich viele andere (abgeleitete Gestalten) auftreten, deren Axenschnitte oder Parameter, auf dieselben Axenrichtungen bezogen, in einfachem rationalem Verhältniss zu denjenigen der Grundform stehen. An Stelle des Ausdrucks $a:b:c$ für die Grundform tritt ein anderer, etwa $ma:nb:pc$ oder $ua:vb:wc$ u. s. w., in welchen m zu u, n zu v, p zu w in einfachem rationalem Verhältniss stehen. Man spricht daher von dem Gesetz der Rationalität der Axenschnitte (oder Parameter) als von einem allgemein gültigen Gesetze in der Krystallographie. Dass die Erscheinung der Rationalität der Axenschnitte eine Folge des regelmässigen inneren Baues der Krystalle, einer regelmässigen Gruppirung der Molekel in denselben ist, ergiebt sich von selbst.

Alle bei einem und demselben Körper möglichen, zu einander im Verhältniss der Rationalität ihrer entsprechenden Parameter stehenden

Gestalten gehören einer Krystallreihe an und können entweder als einfache Gestalten (wenn geschlossen) oder zu zwei bezw. zu mehreren vereint (Combinationen) auftreten. Das Erscheinen einer Gestalt für sich, bezw. das Vorherrschen einer oder mehrerer in den Combinationen bedingt den Habitus des Krystalls. Dieser ist oft constant und daher charakteristisch für manchen Körper. Andere zeichnen sich hingegen durch Wechsel im Habitus aus, welcher dann von den Umständen, unter denen die Krystallisation vor sich ging, abhängig ist. Oft genügen ganz geringfügige, fremde Beimengungen in einer Lösung, damit die sich aus derselben ausscheidenden Krystalle einen abweichenden Habitus annehmen [1]).

[1]) Die Ursachen der Verschiedenheit des Habitus sind nur in allgemeinen Zügen bekannt, wenn es auch an Versuchen, diese schwierige Frage zu lösen, nicht gefehlt hat. Unsere Kenntniss beschränkt sich auf einzelne Fälle, aus denen allgemein gültige Gesetze ableiten zu können wir noch weit entfernt sind. Im Allgemeinen lässt sich behaupten, dass gleiche Bedingungen bei der Bildung eines Körpers gleichen Habitus seiner Krystalle bewirken; es fehlt uns aber die Möglichkeit, diese Bedingungen, von denen wir vielleicht die wichtigsten und entscheidendsten Einzelheiten nicht kennen, zu ermitteln. Wir sind auf Vermuthungen angewiesen, welche sich auf mehr oder weniger analoge Fälle bei experimentellen Darstellungen von Krystallen stützen. Das Unzureichende eines solchen Maassstabes liegt auf der Hand, namentlich schon aus dem Grunde, weil das für einen Körper Gültige keineswegs auf irgend welchen anderen übertragen werden darf. — Die Abhängigkeit des Habitus der Krystalle von der Beschaffenheit des Lösungsmittels war schon im vorigen Jahrhundert an einigen Beispielen bekannt geworden, so die Bildung oktaëdrischer Krystalle von Chlornatrium und hexaëdrischer von Chlorammonium aus Harnstoff enthaltenden Lösungen oder aus Harn, welcher mit diesen Chloriden gesättigt worden war, während aus reinen wässerigen Lösungen bekanntlich umgekehrt das erste Salz in Würfeln, das zweite in Oktaëdern krystallisirt. Bereits bei Romé de l'Isle (Crystallogr. 2de édit. 1783, **1**, 379, note 278) finden sich eingehende Angaben über Versuche, welche er selbst und Berniard über diese Erscheinung anstellten, nachdem Rouelle zufällig auf dieselbe gestossen war. — Später waren es de Fourcroy und Vauquelin, welche darauf bezügliche Versuche bekannt machten (Ann. chim. **31**, 66, 1799 — an VIIe und ausführlicher ibid. **32**, 130, 1799 — an VIIIe) und die „Umkehrung" der Gestalten beider Chloride nachwiesen. Den ersten Versuch, das Auftreten eines bestimmten Krystallhabitus auf Gesetzmässigkeiten zurückzuführen, machte F. S. Beudant in seinen „Recherches sur les causes qui déterminent les variations des formes cristallines d'une même substance minérale" (Ann. des Mines 1818, **3**, 239 bis 274 und 289 bis 344), in welchen man, neben jetzt nicht mehr aufrecht zu erhaltenden Behauptungen, eine Reihe scharfsinnig ausgedachter, durchgeführter und erklärter Versuche findet. Diese Experimente schliessen sich denjenigen an, welche Nicolas Leblanc mit Geschick einleitete und in seiner „Cristallotechnie" 1802 niedergelegt hat. (Vgl. auch: Journ. de physique etc. **31**, 29 und 93, 1787; **33**, 374, 1788 und **55**, 300, 1802). Von Bernhardi (Gehlen's Journ. 1809, **8**, 360 bis 423) rühren ähnliche Versuche her. Derselbe hatte schon erkannt, dass verschiedene Anschüsse verschiedene Formen zeigen, weil das Verhältniss zwischen Gelöstem und Lösungsmittel verändert wird; ferner, dass langsamere oder raschere Abkühlung der Lösung, die Temperatur überhaupt u. dgl. die Form beeinflussen. Hieran wären die Versuche des Herrn H. C. Sorby (Min. Soc. Gr. Brit. and Irel. 1879, **3**, 111; Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 624) anzureihen, welche den Einfluss der Krystallisationstemperatur und geringer Beimengungen auf den Habitus betreffen. Zahlreiche Beispiele über Aenderung des Habitus in Folge beobachteter Ursachen führt Herr Otto Lehmann in seiner „Molecularphysik" **1**, 303 ff., 1888 (Leipzig, Engelmann) an. — Höchst bemerkenswerth sind dem gegenüber die Beobachtungen des Herrn Strüver, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 621, über die Constanz des Habitus einiger Santoninderivate, trotz wiederholten Umkrystallisirens. Noch auffallender aber ist die Thatsache, dass mehrere dieser Körper, zu verschiedenen Zeiten und auf ver-

Von den, einem und demselben Krystallsystem angehörenden Abtheilungen zeichnet sich die eine durch einen höheren Grad der Symmetrie als die übrigen aus. Ist eine einfache Krystallgestalt durch die grösstmögliche Anzahl von Flächen gleicher Lage begrenzt, wie es die höchste Symmetrie innerhalb eines Systems erfordert, so nennt man sie vollflächig oder holoëdrisch. Halbflächig oder hemiëdrisch werden dagegen diejenigen Formen genannt, welche nur halb soviel Flächen aufweisen, wie die ersteren, wobei die Vertheilung der Flächen gegen die gleichwerthigen Enden einer oder mehrerer gleichwerthiger Axen eine und dieselbe, eine regelmässige ist. Die Hemiëder lassen sich aus Holoëdern gesetzmässig ableiten. Sie entstehen durch das Wachsen (bezw. Verschwinden) entweder abwechselnder ganzer Oktanten (Achtel des Raumes), bezw. Dodekanten (Zwölftel des Raumes), oder je zweier benachbarter, aber zwei verschiedenen Raumtheilen angehörender Flächen, oder endlich abwechselnder einzelner Flächen der je flächenreichsten holoëdrischen Gestalt. Bei den Hemiëdern bleiben in Folge dessen bald die parallelen, bald die nicht parallelen Flächen erhalten und es entstehen demnach entweder parallelflächige oder geneigtflächige Hemiëder. Endlich giebt es Gestalten, deren Flächen bezüglich der Axen ebenfalls dieselbe Lage wie diejenigen der Holoëder besitzen, aber viermal so wenig an der Zahl sind. Sie heissen Viertelflächner oder Tetartoëder, und lassen sich in der Weise aus den Vollflächnern entstanden denken, dass auf letztere gleichzeitig (oder nach einander) zwei verschiedene Hemiëdriegesetze eingewirkt haben.

Die Hemiëder besitzen einen geringeren Grad der Symmetrie, als die Holoëder, aus denen sie sich ableiten lassen. Noch geringer ist die Symmetrie der Tetartoëder. — Nicht alle Holoëder liefern nach jedem Hemiëdriegesetze halb- bezw. viertelflächige Gestalten, und so kommt es denn auch vor, dass bei manchen Krystallen ausgesprochene Theilflächner mit anscheinenden Vollflächnern zu Combinationen vereint auftreten, was in Wirklichkeit nicht möglich ist, da Theilflächner verschiedener Abtheilungen, oder Theilflächner und Vollflächner nicht denselben Symmetriegrad besitzen. Solche anscheinende Vollflächner sind von den wirklichen structurell verschieden und nur bei oberflächlicher Betrachtung mit diesen zu verwechseln; denn sie sind, wenn man so sagen darf, Theilgestalten mit gesetzmässig vollflächiger Ausbildung.

Hemiëder und Tetartoëder kommen nicht in allen Krystallsystemen vor. Das trikline besitzt weder die einen noch die anderen. Im monoklinen sind nur erstere theoretisch möglich (und zwar nur eine Art), jedoch nicht beobachtet. Im rhombischen kennt man von zwei theoretisch möglichen Hemiëdrien nur eine, während eine Tetartoëdrie ausgeschlossen ist. Im tetragonalen System sind alle drei möglichen Arten der Hemiëdrie (zwei geneigtflächige und eine parallelflächige) bekannt, nicht aber die beiden

---

schiedenem Wege dargestellt, zwei verschiedene Habitus annahmen, aber in jeder der Portionen der Habitus auch nach dem Umkrystallisiren unverändert wiederkehrte und sich durchaus persistent zeigte, trotzdem die Umkrystallisationen unter durchaus identischen Bedingungen geschahen und die beiden Producte, bezüglich ihrer geometrischen und physikalischen Constanten sich als durchaus identisch erwiesen. Vergl. die interessante Arbeit des Herrn J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, 9, 267.

möglichen Tetartoëdrien. Das hexagonale System besitzt von den drei möglichen Hemiëdrien, den zwei parallelflächigen und einer geneigtflächigen, nur die zwei ersteren, daneben aber die beiden theoretisch vorausgesehenen Tetartoëdrien. Im regulären System endlich sind sowohl alle drei möglichen Arten der Hemiëdrie (zwei geneigtflächige und eine parallelflächige) als auch die einzig mögliche Tetartoëdrie vertreten.

Dass je zwei entsprechende (correlate) Hemiëder, bezw. je vier solche Tetartoëder sich zu einem Holoëder ergänzen, bedarf keiner Erläuterung. Man bezeichnet die zusammengehörigen Hemiëder entweder als rechte und linke, oder als positive und negative, am besten aber als directe und verwendete (inverse), während bei den Tetartoëdern zweckmässig eine Unterscheidung in directe rechte und linke, bezw. inverse rechte und linke Gestalten (*dr*, *dl*, *ir*, *il*) geschieht. Manche der Theilflächner sind congruent oder tautomorph, d. h. können durch geeignete Drehung zum Zusammenfallen gebracht werden; manchen anderen geht diese Eigenschaft ab. Sie werden als enantiomorphe Gestalten, von den Franzosen als „hemièdres non superposables“ bezeichnet und verhalten sich zu einander wie die rechte und die linke Hand, sind zu einander symmetrisch. Unter den hier in Betracht kommenden Viertelflächnern sind diejenigen, welche weder ein Symmetriecentrum noch eine Symmetrieebene besitzen und zu je zwei einem Oktanten (Dodekanten) angehören, enantiomorph, während die sich entsprechenden directen und inversen, d. h. die beiden rechten, bezw. die beiden linken durch Drehung (um 90 bezw. 60°) zur Deckung gebracht werden können, congruent oder tautomorph sind.

Mit der Hemiëdrie nicht zu verwechseln ist eine Erscheinung, Hemimorphie bezeichnet, welche darin besteht, dass an den beiden Enden einer und derselben Symmetrieaxe eine verschiedene Ausbildung zu Stande kommt. Ein hemimorpher Krystall stellt demnach stets eine Combination von mindestens zwei einfachen, aber einseitig (polar) entwickelten Gestalten dar. Hemimorphe Krystalle kennt man im monoklinen, rhombischen, tetragonalen und hexagonalen System. Nur diejenigen des monoklinen sind entweder rechte oder linke Gestalten und darum nicht congruent.

Neben den einfachen Gestalten, Combinationen, kurz einheitlichen Krystallbildungen, bei denen das Fortwachsen durch Anlagerung der Substanz unter Beibehaltung der Parallelität der Theilchen, also gleicher Orientirung stattfindet (parallele Fortwachsung), kennt man zahlreiche Fälle aus allen Systemen, bei denen zwei Krystalle derselben Substanz in symmetrischer Lage mit einander verwachsen. Es sind dies die sogenannten Zwillinge. Der häufigere Fall ist, dass zwei Krystalle mit einander symmetrisch verwachsen (Juxtapositionszwillinge oder Hemitropien), doch kommen auch Durchwachsungen (Penetrations- oder Durchkreuzungszwillinge) vor. Dass der Symmetriegrad eines solchen Gebildes erhöht wird im Vergleich zu demjenigen des Einzelkrystalles, liegt auf der Hand. Endlich sind Fälle bekannt, bei denen sich eine grösere Zahl von Einzelkrystallen zusammenfügte, wodurch die Symmetrie des Complexes eine noch höhere wird, als die eines einfachen Zwillings. Die Ebene, gegen welche zwei Krystalle symmetrisch verwachsen, heisst Zwillingsebene, die dazu normale Richtung — Zwillingsaxe. — Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass eine beim Einzel-

krystall bereits vorhandene Symmetrieebene nicht als Zwillingsebene auftreten kann: es würde unter solchen Umständen nur eine Parallelverwachsung resultiren können. Bei den Zwillingen ergeben sich, wie Herr Tschermak gezeigt hat[1]), folgende Gesetze: die Zwillingsaxe ist entweder senkrecht zu einer möglichen Krystallfläche, oder parallel einer möglichen Kante, oder sie liegt in einer möglichen Fläche, normal zu einer möglichen Kante. Sie lassen sich auch so ausdrücken: die beiden Krystalle liegen symmetrisch zu einer möglichen Krystallfläche, oder zu einer Ebene, die zu einer möglichen Kante senkrecht ist, oder zu einer Fläche, die zu einer möglichen Krystallfläche senkrecht und zu einer möglichen Kante parallel ist. — Man kennt noch sogenannte Ergänzungszwillinge, welche dann entstehen, wenn sich ergänzende Theilgestalten (Hemiëder, Tetartoëder) oder hemimorphe Krystalle mit einander symmetrisch verwachsen. Es ist ferner zu bemerken, dass die Verwachsungen nicht immer mit der Zwillingsebene stattfinden, sondern häufig die Berührungsfläche eine zur Zwillingsebene normale Fläche ist. — Die Hemitropieen sind oft mehrfach wiederholte, indem eine grosse Anzahl von Krystallen (oder Krystalllamellen) abwechselnde Stellungen einnehmen, so dass sämmtliche geraden und sämmtliche ungeraden Theilkrystalle unter sich parallel, zu einander aber symmetrisch liegen. Es sind die sogenannten wiederholten oder polysynthetischen Zwillinge, bei denen die Dimensionen des Einzelkrystalles manchmal bis zur mikroskopischen Grösse und darunter hinabsinken. Die Entzifferung solcher Gebilde gelingt dann nur auf optischem Wege. Bei manchen krystallisirten Körpern treten gleichzeitig mehrere Zwillingsverwachsungen auf, so dass gitterartige Structuren zu Stande kommen. Wenn solche Anordnung mikroskopisch oder gar submikroskopisch wird, so giebt sie in Betreff der Bestimmung des Krystallsystems zu Irrthümern Anlass. So hat es sich auch auf Grund sorgfältiger Untersuchungen gezeigt, dass mancher krystallisirten Substanz in Folge der bei ihr stets auftretenden complicirten Zwillingsbildung ein höherer Grad der Symmetrie zugesprochen wurde, als sie die Theilkrystalle besitzen. Die Zahl dieser von Herrn Tschermak „mimetisch“ benannten Substanzen ist im Laufe der Zeit denn auch erheblich gewachsen.

Um die einfachen Krystallgestalten nicht weitläufig mit Worten beschreiben zu brauchen, ist man übereingekommen, sie in bestimmter Weise durch Symbole zu bezeichnen, wobei es zweckmässig ist, dem Axensystem bezw. der Krystallgestalt eine bestimmte Stellung in Bezug auf den Beschauer zu geben. Es ist üblich, eine der Axen von vorn nach hinten, die zweite von rechts nach links, die dritte von oben nach unten zu richten. Bei Systemen mit ungleichwerthigen Axen pflegt man deren Längeneinheiten, unter Beibehaltung der erwähnten Reihenfolge, mit a, b, c zu bezeichnen, $b = 1$ zu setzen und sodann a und c in der Längeneinheit b auszudrücken. Bei Gleichwerthigkeit zweier Axen stellt man den Krystall so, dass sie in der Horizontalebene liegen, und bezeichnet deren Einheiten mit demselben Buchstaben (a), während die der Verticalaxe die Bezeichnung c beibehält. — Sind alle drei Axen gleichwerthig, so wird für sie

[1]) „Zur Theorie der Zwillingskrystalle.“ Tschermak's Min. u. petrogr. Mitthl. 1880, 2, 499.

nur ein Buchstabe (a) in Anwendung gebracht. Auch in den beiden letzteren Fällen wird an der Reihenfolge vorn-rechts-oben festgehalten. In dem hexagonalen, auf vier Axen bezogenen System sind die drei in einer (Horizontal-)Ebene gelegenen gleichwerthigen Axen so zu stellen, dass eine derselben von rechts nach links verläuft, dann sind die beiden anderen nach beiden Seiten der von vorn nach hinten gehenden Richtung symmetrisch (unter 30° gegen diese geneigt) gelegen. Die ungleichwerthige Axe erhält naturgemäss eine verticale Stellung. In allen Systemen mit mehreren gleichwerthigen Axen wird die Einheit der ungleichwerthigen Axe (c) in der Einheit der ersteren (a) ausgedrückt.

Da bei Anwendung eines dreizähligen Axensystems der Raum in acht Theile zerfällt und die Ausführung aller zu einer und derselben Gestalt gehöriger Flächen umständlich würde, so ist man übereingekommen, die Gestalten nur nach einer im rechten oberen Oktanten belegenen Fläche zu bezeichnen, bezw. wenn die Flächen gleichzeitig zwei oder vier Oktanten angehören, nach einer solchen, die mit in dem rechten oberen Oktanten liegt. Die nach vorn, rechts und oben gerichteten Axenhälften sind die positiven, die entgegengesetzten die negativen. Beim hexagonalen Axensysteme wird zur Bezeichnung der Gesammtgestalt eine entweder ausschliesslich in dem vorderen oberen Dodekanten gelegene oder mit durch ihn gehende Fläche gewählt. Dabei ist es üblich, die horizontalen Axen in der Reihenfolge: linke vordere — rechte — linke hintere Hälfte, welche um 120° von einander abstehen, als positive, die entgegengesetzten als negative anzusehen. Danach würde jede Fläche (mit Ausnahme derjenigen, welche mit der Ebene der horizontalen Axen zusammenfällt) zwei der horizontalen Axen mit gleichem, die dritte mit entgegengesetztem Vorzeichen schneiden. Geht die zu bezeichnende Gestalt überhaupt nicht durch den bevorzugten Raumtheil, so ist der betreffende Raumtheil, unter Berücksichtigung der Vorzeichen der in Betracht kommenden Axenrichtungen, anzugeben.

Die Symbolisirung der Krystallgestalten ist, wie es sich aus dem Vorstehenden ergiebt, eine äusserst einfache. Entweder werden nach Ch. S. Weiss' Vorgang die Axenschnitte (Parameter) selbst angegeben, z. B. $a:b:c$ (Einheitsfläche), $a:\infty b:{}^1/_2 c$ u. s. w., oder, nach W. H. Miller, die sogenannten Indices, d. h. die Reciproken zu den Coëfficienten der Parameter, oder, was dasselbe ist, die Zahlen, welche das Verhältniss der Parameter der Einheitsfläche zu denen der zu bezeichnenden Gestalt darstellen. Die beiden obigen Beispiele würden danach zu den Ausdrücken $\{111\}$ bezw. $\{102\}$ führen. Schneidet die zu bezeichnende Fläche negative Axenrichtungen, so wird bei Weiss der betreffende Buchstabe mit einem Strich oben rechts, bei Miller die betreffende Zahl mit einem Minus über derselben versehen: z. B. $a:b':\infty c$ bezw. $\{1\bar{1}0\}$. — Während man den Weiss'schen Zeichen zum Theil das System, auf welches sie Bezug haben, ansehen kann, ist dies bei den Miller'schen dreizähligen Symbolen nicht der Fall. — Die Bezeichnung der hemiëdrischen bezw. tetartoëdrischen Gestalten geschieht nach Weiss durch Einklammern des holoëdrischen Symbols und Vorsetzen des Zeichens ${}^1/_2$ bezw. ${}^1/_4$; nach Miller — durch ein vorgesetztes $\varkappa$ für geneigt-(klino-) flächige bezw. π für parallelflächige Hemiëder. Giebt es zweierlei geneigt- bezw. parallelflächige Hemiëdrieen, so erhält die weniger verbreitete den Buchstaben $\varkappa'$ bezw. π'.

Die Tetartoëdrieen werden durch zwei vorgesetzte Buchstaben kenntlich gemacht, je nachdem durch Zusammenwirken welcher Hemiëdrieen entstanden sie sich auffassen lassen, also $\varkappa\pi$ im regulären System und $\pi\pi'$ bezw. $\pi\varkappa$ im hexagonalen.

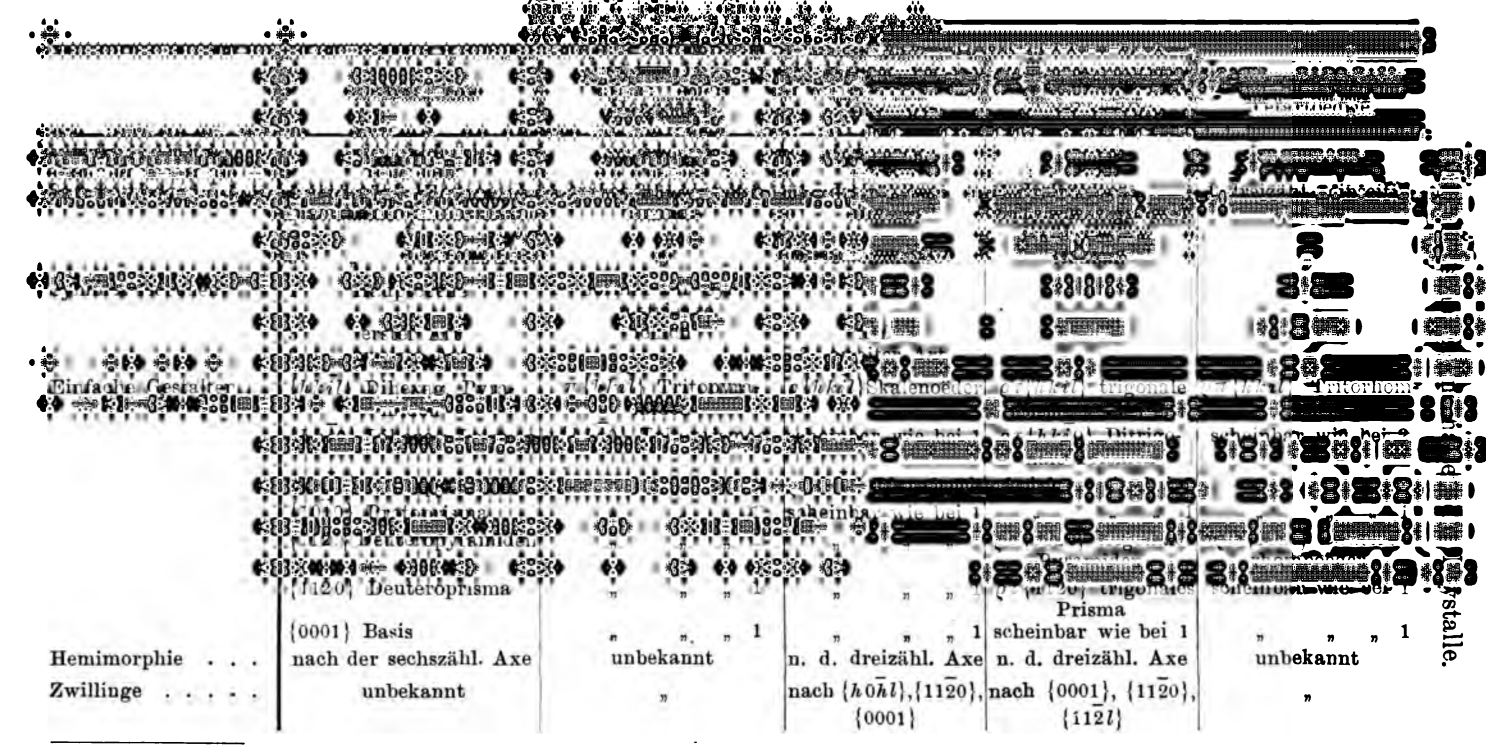
Ausser den genannten Bezeichnungen giebt es noch zahlreiche andere, ja in früheren Zeiten bediente sich fast jeder Autor einer besonderen. Sie haben aber alle den Nachtheil, dass sie sich für die Rechnung wenig eignen und in solchen Fällen in die Weiss'schen oder Miller'schen Symbole umgewandelt werden müssen. Die Zukunft dürfte daher diesen beiden rationellen Bezeichnungsweisen angehören.

Im Nachstehenden ist die Miller'sche (für das hexagonale System die Bravais'sche) Bezeichnungsweise angewendet worden, jedoch mit einer von Herrn Th. Liebisch (Geometrische Krystallographie, Leipzig 1881) vorgeschlagenen Abänderung bezüglich der Kennzeichnung der Hemiëdrieen. Danach wird einem Hemiëdrie-Symbol derjenige griechische Buchstabe vorgesetzt, welcher dem Anfangsbuchstaben des Namens der betreffenden Hemiëdrieabtheilung entspricht. Diese zweckmässige Aenderung ist auch auf die sphenoïdische Hemiëdrie des tetragonalen Systems und die ebenso benannte des rhombischen ausgedehnt worden, so dass dieselben, statt eines vorgesetzten ϱ, wie es bei Herrn Liebisch geschieht, durch σ kenntlich gemacht sind. Bei Tetartoëdrieen wurden je zwei Buchstaben, dem oben erwähnten Principe gemäss, angewendet. — Die folgenden Tabellen, unter Zugrundelegung des citirten Werkes des Herrn Th. Liebisch zusammengestellt, veranschaulichen die charakteristischen geometrischen Eigenschaften der einzelnen Krystallsysteme, beschränken sich aber ausschliesslich auf die beobachteten Symmetrieabtheilungen derselben, ohne alle theoretisch zulässigen aufzuführen.

Reguläres System.

	1. Holoëdrie	2. Plagiëdrische oder gyroëdrische Hemiëdrie	3. Pentagonale Hemiëdrie	4. Tetraëdrische Hemiëdrie	5. Tetartoëdrie
Symmetriecentrum .	vorhanden	fehlt	vorhanden	fehlt	fehlt
Symmetrieaxen . . .	4 dreizähl. (oktaëdrische)	wie bei 1	wie bei 1, aber einseitig	wie bei 1, aber einseitig und polar	wie bei 1, aber einseitig und polar
	3 vierzähl. (hexaëdrische)	„ „ 1	3 zweizählige fehlen	3 zweizähl., einseitig fehlen	3 zweizähl., einseitig fehlen
	6 zweizähl. (dodekaëdr.)	„ „ 1			
Symmetrieebenen . .	3 hexaëdrische	fehlen	wie bei 1	„	„
	6 dodekaëdrische	„	fehlen	wie bei 1	„
Einfache Gestalten .	$\{hkl\}$ Hexakisoktaëder	$\gamma\{hkl\}$ Pentagon-Ikositetraëder (enantiom.)	$\pi\{hkl\}$ Dyakisdodekaëder	$\tau\{hkl\}$ Hexakistetraëder	$\tau\pi\{hkl\}$ tetraëdr. Pentagondodekaëder (enantiomorph)
	$\{hk0\}$ Tetrakishexaëder	scheinbar wie bei 1	$\pi\{hk0\}$ Pentagondodekaëder	scheinbar wie bei 1	scheinbar wie bei 3
	$\{hhl\}$ Triakisoktaëder[1]	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1	$\tau\{hhl\}$ Deltoïddodekaëder[1]	„ „ „ 4
	$\{hkk\}$ Ikositetraëder[2]	„ „ „ 1	„ „ „ 1	$\tau\{hkk\}$ Triakistetraëder[2]	„ „ „ 4
	$\{110\}$ Rhombendodekaëd.	„ „ „ 1	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1	„ „ „ 1
	$\{100\}$ Hexaëder	„ „ „ 1	„ „ „ 1	„ „ „ 1	„ „ „ 1
	$\{111\}$ Oktaëder	„ „ „ 1	„ „ „ 1	$\tau\{111\}$ Tetraëder	„ „ „ 4
Zwillinge	nach $\{111\}$, $\{hkk\}$, $\{hhl\}$, $\{hk0\}$	unbekannt	nach $\{110\}$	nach $\tau\{111\}$, $\{100\}$	unbekannt

[1] $h > l$.
[2] $h > k$.



	{0001} Basis	„ „ „ 1	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1	„ „ „ 1
Hemimorphie . . .	nach der sechszähl. Axe	unbekannt	n. d. dreizähl. Axe	n. d. dreizähl. Axe	unbekannt
Zwillinge	unbekannt	„	nach $\{h0\bar{h}l\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{0001\}$	nach $\{0001\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}l\}$	„

Anmerkung 1. Bei sämmtlichen Gestalten $h + k = i$.

„ 2. Die theoretisch mögliche trapezoëdrische Hemiëdrie ist hier nicht aufgeführt worden, weil sie mit Sicherheit nicht beobachtet worden ist; sie ist aber bei der Ableitung bezw. Bezeichnung der trapezoëdrisch tetartoëdrischen Gestalten in Anwendung gekommen, wo ihre Betheiligung durch τ gekennzeichnet ist.

Tetragonales System.

	1. Holoëdrie	2. Trapezoëdrische Hemiëdrie	3. Pyramidale Hemiëdrie	4. Sphenoïdische Hemiëdrie
Symmetriecentrum	vorhanden	fehlt	vorhanden	fehlt
Symmetrieaxen	1 vierzählige (Hauptaxe)	1 vierzählige	1 vierzählige, einseitig	1 zweizählige
	2 zweizählige (erster Art)	2 zweizählige	fehlen	2 zweizählige
	2 zweizählige (zweit. Art)	2 zweizählige	„	fehlen
Symmetrieebenen	1 Hauptebene	fehlt	1 normal zur Symmetrieaxe	fehlt
	2 erster Art	fehlen	fehlen	fehlen
	2 zweiter Art	„	„	2 zweiter Art
Einfache Gestalten	$\{hkl\}$ Ditetragonale Pyramiden	$\tau\{hkl\}$ Trapezoëder (enantiomorph)	$\pi\{hkl\}$ Tritopyramiden	$\sigma\{hkl\}$ Skalenoïde
	$\{hk0\}$ Ditetragonale Prismen	scheinbar wie bei 1	$\pi\{hk0\}$ Tritoprismen	scheinbar wie bei 1
	$\{hhl\}$ Protopyramiden	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1	$\sigma\{hhl\}$ Sphenoïde
	$\{110\}$ Protoprisma	„ „ „ 1	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1
	$\{h0l\}$ Deuteropyramiden	„ „ „ 1	„ „ „ 1	„ „ „ 1
	$\{100\}$ Deuteroprisma	„ „ „ 1	„ „ „ 1	„ „ „ 1
	$\{001\}$ Basis	„ „ „ 1	„ „ „ 1	„ „ „ 1
Hemimorphie	nach der vierzähl. Axe	unbekannt	unbekannt	unbekannt
Zwillinge	nach $\{hhl\}$, $\{h0l\}$ [1]	„	nach $\{110\}$, $\{100\}$	nach $\{hhl\}$, $\{h0l\}$

[1]) Die hemimorphen Krystalle dieser Abtheilung liefern auch Zwillinge nach $\{001\}$.

	Rhombisches System.		Monoklines System.	Triklines System.
	1. Holoëdrie	2. Sphenoïdische Hemiëdrie		
Symmetriecentrum .	vorhanden	fehlt	vorhanden	vorhanden
Symmetrieaxen . . .	1 zweizählige	1 zweizählige	1 zweizählige	fehlen
	1 „	1 „		
	1 „	1 „		
Symmetrieebenen . .	1, 1, 1 normal zu den entspr. Axen	fehlt, „, „	1 normal zur Symm.-Axe	fehlen
Einfache Gestalten[1] .	$\{hkl\}$ Pyramiden	$\sigma\{hkl\}$ Sphenoïde (enantiomorph)	$\{hkl\}$ pos. Hemipyramiden	$\{hkl\}$ rechte pos. Tetartopyramiden
				$\{h\bar{k}l\}$ linke „ „
			$\{\bar{h}kl\}$ neg. „	$\{\bar{h}kl\}$ rechte neg. „
				$\{\bar{h}\bar{k}l\}$ linke „ „
	$\{hk0\}$ vertic. Prismen	scheinbar wie bei 1	$\{hk0\}$ vertic. Prismen	$\{hk0\}$ rechte Hemiprismen
				$\{h\bar{k}0\}$ linke „
	$\{0kl\}$ Längspr. = Brachyd.	„ „ „ 1	$\{0kl\}$ Klinodomen	$\{0kl\}$ rechte Brachydomen
				$\{0\bar{k}l\}$ linke „
	$\{h0l\}$ Querpr. = Makrodom.	„ „ „ 1	$\{h0l\}$ pos. Orthodomen	$\{h0l\}$ pos. Makrodomen
			$\{\bar{h}0l\}$ neg. „	$\{\bar{h}0l\}$ neg. „
	$\{100\}$ Makropinakoïd	„ „ „ 1	$\{100\}$ Orthopinakoïd	$\{100\}$ Makropinakoïd
	$\{001\}$ basisches Pinakoïd	„ „ „ 1	$\{001\}$ basisches Pinakoïd	$\{001\}$ basisches Pinakoïd
	$\{010\}$ Brachypinakoïd	„ „ „ 1	$\{010\}$ Klinopinakoïd	$\{010\}$ Brachypinakoïd
Hemimorphie	nach einer der Axen	unbekannt	n. d. Symm.-Axe (enantiom.)	nicht vorhanden
Zwillinge	$n\{hk0\}, \{0kl\}, \{h0l\}, \{hkl\}$	„	nach allen Gestalten, mit Ausnahme von $\{010\}$	nach allen Krystallogr. möglichen Flächen und Kanten und deren Normalen
	Die hemim. Krystalle auch n. d. zur Hemimorphieaxe normalen Ebene		die hemiomorphen Kryst. auch nach $\{010\}$	

[1]) Die sieben einfachen Gestalten des rhombischen Systems lassen sich in drei Gruppen eintheilen: 1) Pyramiden, 2) prismatische Gestalten, 3) Flächenpaare (parallel den Symmetrieebenen). Von den monoklinen Gestalten gehören die vier ersten als prismatische Gestalten einer Gruppe an; die darauf folgenden vier, sämmtlich der Symmetrieaxe parallel verlaufend, bilden als Querflächen eine zweite Gruppe, während $\{010\}$ sich in keine der beiden Gruppen einreihen lässt. Die triklinen Gestalten, sämmtlich Paare paralleler Flächen, erhalten verschiedene Bedeutungen nur je nach ihrer Lage zum Axensystem.

In manchen Fällen gestattet eine mangelhafte äussere Ausbildung der Krystalle keine genaue geometrische Untersuchung und man ist daher auf die ausgesprochensten physikalischen Eigenschaften derselben angewiesen, um wenigstens dasjenige System festzustellen, welchem der fragliche Körper zugerechnet werden muss. Von den physikalischen Eigenschaften stehen, was Durcharbeitung und bequeme Handhabung der bezüglichen Methoden betrifft, die optischen obenan. Eingehendes über die Erscheinungen und auf denselben beruhenden Methoden möge in den Lehrbüchern[1]) nachgesehen werden. Hier sei nur erwähnt, dass die Erforschung sämmtlicher physikalischer Eigenschaften der Krystalle zu jenem allgemeinen Ergebniss geführt hat, welches Herr Groth[2]) in dem Satze:

> „Jede geometrische Symmetrieebene eines Krystalles ist zugleich eine physikalische; krystallographisch gleichwerthige Richtungen desselben sind es auch in physikalischer Beziehung"

zusammenfasste. Zu betonen ist dabei, dass dieser Satz sich nicht umkehren lässt, da es physikalische Eigenschaften giebt, welche die gleichen sind in geometrisch abweichenden Richtungen, oder nach Herrn Liebisch's Ausdruck[3]):

> „da die Symmetrieverhältnisse der geometrischen und der verschiedenen physikalischen Eigenschaften nicht von demselben Grade sind".

Von den physikalischen Eigenschaften, welche demselben Grade angehören, wie die geometrischen, sind zu nennen: die Elasticität, die Härte, die Cohäsion und die Polarelektricität. Dagegen weisen die optischen, thermischen, magnetischen und einige elektrische Eigenschaften einen höheren Grad von Symmetrie, als die geometrischen auf.

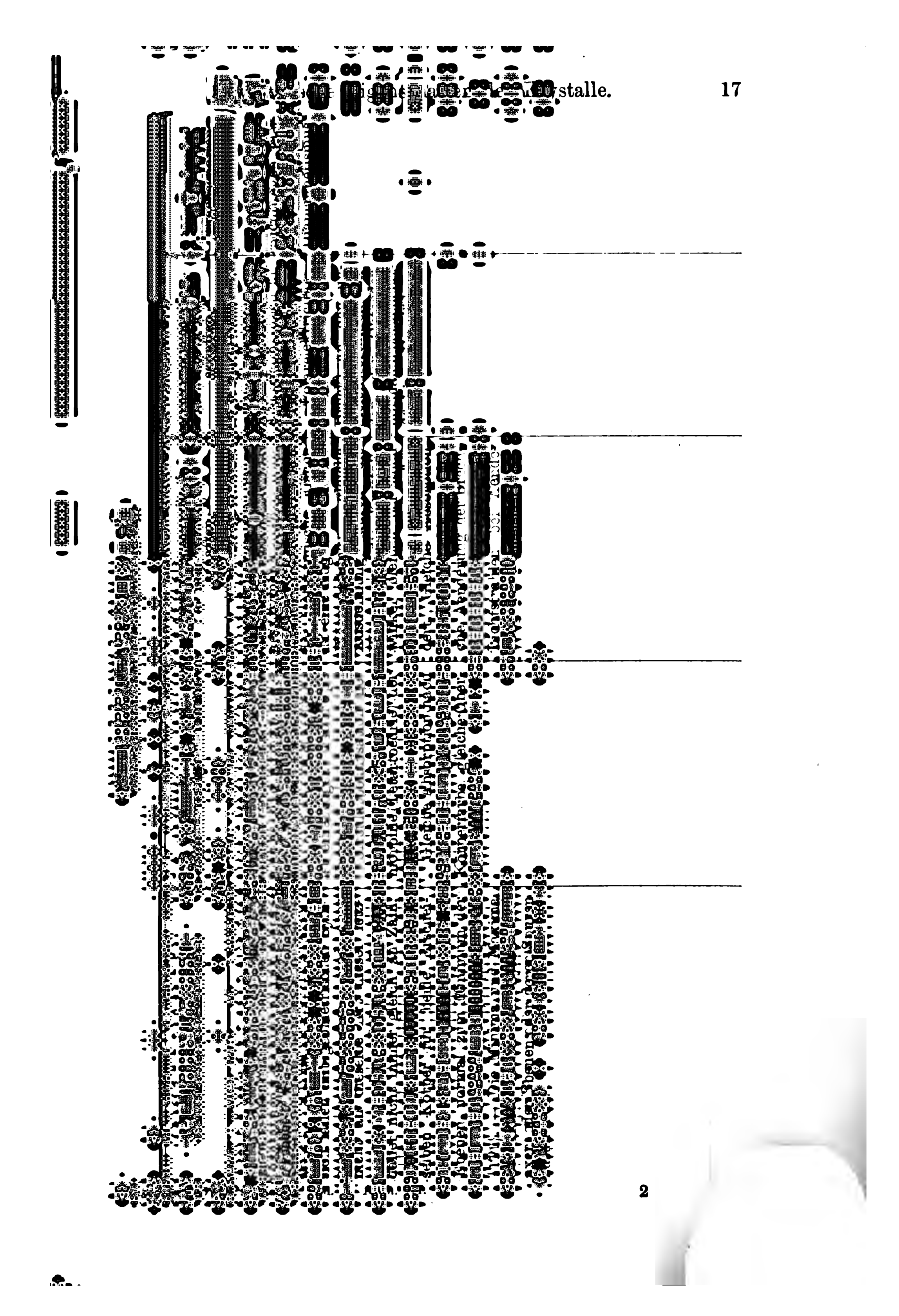
Zur Charakteristik der Krystallsysteme nach ihren physikalischen Eigenschaften möge die nachstehende kurze Zusammenstellung dienen.

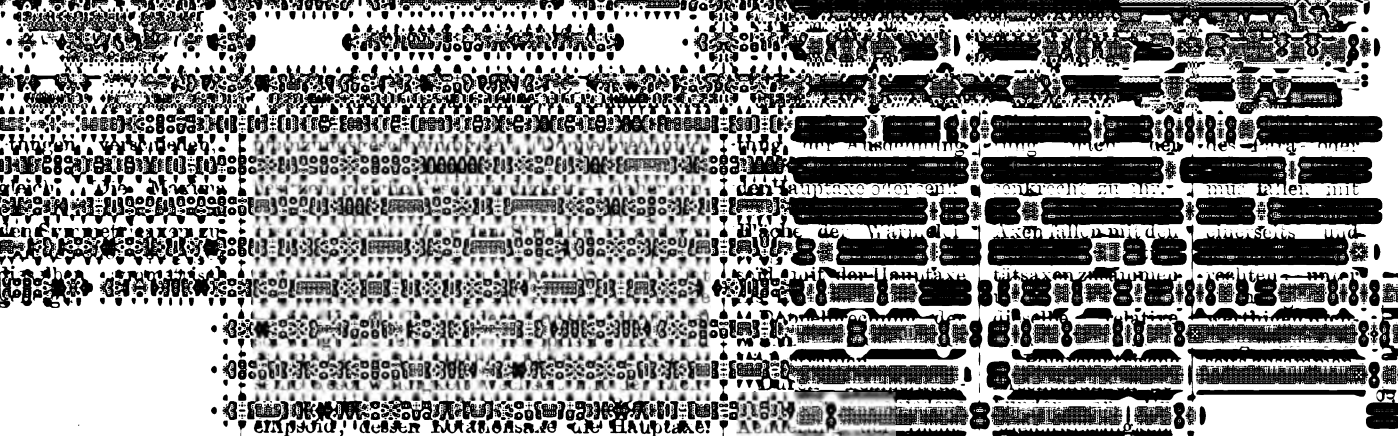
---

[1]) Groth, Physikalische Krystallographie, 1. Aufl., Leipzig 1876; 2. Aufl., 1885. Tschermak, Lehrb. d. Mineralogie, 1. Aufl., Wien 1883; 2. Aufl., 1885, 3. Aufl., 1888. Liebisch, Physikalische Krystallographie. Leipzig 1891.

[2]) Physikal. Krystallographie, 1. Aufl., 1876, 177.

[3]) Fehling's Handw. d. Chem. 3, 1177.





ellipsoid, dessen Rotationsaxe die Hauptaxe! Ist letztere die Richtung der grössten Geschwindigkeit, so ist der Körper optisch negativ, im umgekehrten Falle positiv. Circularpolarisation an die Enantiomorphie (trapezoëdr. Tetartoëdrie im hexagonalen, bezw. trapezoëdr. Hemiëdrie im tetragonalen System) gebunden.

Zwei Hauptfarben (Axenfarben): parallel und senkrecht zur optischen Axe, d. h. verschiedene Absorption für verschiedene Farben – Dichroismus. Optisch einaxige Krystalle.

geschwindigkeit des ordentlichen u. ausserordentlichen Strahles. Verschiedene Aenderung der Dispersion.

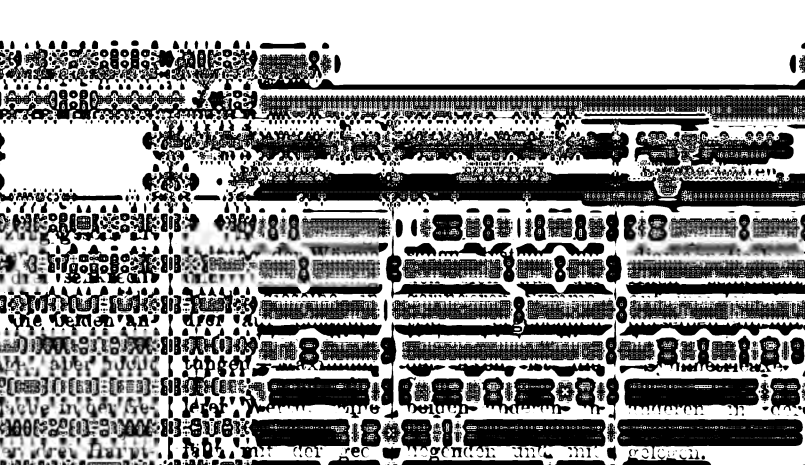
Das Leitungs- und Ausdehnungsmaximum etc. braucht mit dem Maximum etc. der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes nicht zusammenzufallen.

der beiden Enden einer Symmetrieaxe — bei enantiomorphen u. hemimorphen Krystallen — hervorgerufen durch Temperaturänderungen oder durch Druck.

---

[1]) Schwingungsrichtung senkrecht zur Polarisationsebene.

persion der Axen). Die Krystalle sind optisch positiv bezw. negativ, je nachdem die in der Richtung der ersten Mittellinie schwingenden Strahlen die kleinste oder grösste Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen. — In den Richtungen der drei Symmetrieaxen — Hauptfarben (Axenfarben) durch ungleiche Absorption: Trichroïsmus.	Krystalle.
Lösungen mancher enantiomorpher (sphenoïdischer) Krystalle circularpolarisirend.	Veränderung der optischen Constanten durch die Temperatur in ungleichem Maasse. Die optischen Elasticitätsaxen behalten unverändert ihre Lage bei allen Temperaturen.
Doppelbrechende, optisch zweiaxige Krystalle.	



metrieebene austretend, zeigen die Axen gekreuzte Dispersion (als Gegenstück zur horizontalen, bei einer Lage der Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene). Von den Absorptionsaxen fällt eine mit der Symmetrieaxe zusammen. Die beiden anderen in der Symmetrieebene liegenden sind von der Lage der in derselben Ebene befindlichen Hauptelasticitätsaxen unabhängig und brauchen (für eine und dieselbe Farbe) nicht senkrecht zu einander zu sein.

Circularpolarisation der Lösungen hemimorpher Krystalle.

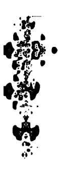
In optischer Beziehung also sind die monoklinen Krystalle, wie die rhombischen, doppelbrechend und zweiaxig.

anderen in der Symmetrieebene gelegenen verändern ihre Lage in dieser Ebene, aber nicht zu einander. Sie fallen mit den optischen Hauptelasticitätsrichtungen nicht zusammen.

chen mit irgend welchen anderen physikalischen Hauptrichtungen nicht zusammenzufallen. Polarelektricität bei hemimorphen Krystallen durch Temperatur oder Druck.

Lichtart brauchen nicht senkrecht auf einander zu stehen. Drei Haupt- oder Axenfarben — Trichroïsmus.

Doppelbrechende zweiaxige Krystalle.



Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung

lassen sich wesentlich auf drei Gruppen von Erscheinungen zurückführen:

I. Verschiedenheit der Gestalt bei gleicher Zusammensetzung — Polymorphismus.

II. Aehnlichkeit der Gestalten analog zusammengesetzter Körper — Isomorphismus.

III. Gesetzmässige Aenderung der Gestalt mit der partiellen Aenderung der Zusammensetzung — Morphotropie.

I. Polymorphismus.

Die Chemie kennt eine grosse Anzahl Körper, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung sich in allen ihren Eigenschaften von einander abweichend verhalten. Sie werden als chemisch-isomer bezeichnet und ihr nicht übereinstimmendes Verhalten wird entweder auf verschiedene gegenseitige Lagen der Atome in der Molekel (Metamerie), oder auf eine zwar relativ gleiche, absolut jedoch verschiedene Anzahl der Atome in der Molekel (Polymerie) zurückgeführt.

Nun giebt es aber Körper, die, bei gleicher procentischer Zusammensetzung, sich in chemischer Hinsicht gleich erweisen, dagegen physikalisch verschieden verhalten. Sie unterscheiden sich in ihrem specifischen Gewicht, ihrer Löslichkeit, ihrem Schmelz- bezw. Siedepunkt, ihrem specifischen Volumen, durch die Art ihrer Aggregation in festem Zustande, vor allen Dingen aber durch ihre Krystallform und alle mit dieser in Verbindung stehenden physikalischen Eigenschaften. Zum Unterschiede von chemisch-isomeren sind diese Körper physikalisch-isomer benannt worden [1]). Man denkt sich, nach Herrn O. Lehmann's Vorgang,

---

[1]) Frankenheim, J. f. pr. Chem. 1839, **16**, 1. „Isomer vom physikalischen Standpunkte aus." Carius, Ann. Chem. Pharm. 1863, **126**, 214; 1864, **130**, 237. Die in der ersten dieser Abhandlungen angeführten Beispiele sind nicht mehr zutreffend, da sie inzwischen durch chemische Isomerie eine Erklärung gefunden haben. Die Priorität, den Begriff der physikalischen Isomerie eingeführt zu haben, gebührt indessen doch Carius. Vergl. auch Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 1873, **167**, 344; Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. 1861, 468; Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. **5**, 339; 1871, **160**, 302; Ber. chem. Gesellsch. 1870, **3**, 899. Th. Zincke, Ann. Chem. Pharm. 1876, **182**, 244; 1879, **198**, 191.

das verschiedene Verhalten derselben entweder auf einer abweichenden Anordnung oder auf einer verschiedenen Anzahl der chemischen (Theil-) Molekeln in der grösseren, physikalischen Molekel beruhend und unterscheidet dem entsprechend physikalisch metamere und physikalisch polymere Körper oder Modificationen einer in chemischer Beziehung sich gleich bleibenden Substanz[1]). Von den polymeren Modificationen ist je eine für eine bestimmte Temperatur oder ein bestimmtes Temperaturintervall die beständigste; von den metameren eine die stabilste überhaupt. Es bleibt somit der Satz Haüy's, dass jedem Körper von bestimmter chemischer Beschaffenheit eine ihm eigene Form zukomme, im Principe bestehen, sobald wir ihm folgende veränderte Fassung geben: Jedem Körper bestimmter chemischer Beschaffenheit kommt innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles nur eine einzige stabile Form zu. Darin äussert sich unzweifelhaft die enge Beziehung zwischen Form und Zusammensetzung, wenn auch unsere Erkenntniss noch nicht soweit gediehen ist, um eine Eigenschaft aus der anderen abzuleiten. Das den meisten Körpern zukommende Auftreten in den drei Aggregatzuständen berechtigt auch diese als physikalisch-isomere (und zwar polymere) Modificationen aufzufassen[2]). Bei den Betrachtungen, auf die es hier ankommt, sind indessen die verschiedenen Aggregatzustände ausser Acht zu lassen. Nur um die Verschiedenheiten im festen Zustande kann es sich hier handeln, in welchem die auffallendsten Unterschiede sich beim Vergleich der, sowohl bei einfachen Stoffen, als auch bei zusammengesetzten Verbindungen vorkommenden, amorphen und krystallisirten Abänderungen kund geben. Aber auch die amorphen Substanzen gehören in den Rahmen unserer Betrachtungen nicht hinein. Lediglich auf die krystallisirten, d. h. regelmässigen inneren Bau besitzenden Modificationen eines und desselben chemischen Individuums sollen sie sich beschränken.

Für die hier zu behandelnde Erscheinung des Auftretens eines und desselben Körpers im chemischen Sinne, in verschiedenen Gestalten ist eine mannigfaltige Terminologie in Anwendung gekommen. Ausser den Bezeichnungen Polymorphismus[3]) und physikalische Isomerie begegnet man den Ausdrücken: Dimorphie[4]), Hetero-

---

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 97. — [2]) O. Lehmann, l. c. — [3]) Dumas, Leçons sur la philosophie chimique, professées au Collège de France en 1836, 2de édit. Paris 1878, p. 329 „Polymorphisme". — [4]) Dieser Ausdruck wird, eigenthümlicher Weise, von allen Seiten (vergl. z. B. G. Rose, Zeitschr. geol. Ges. 1864, **16**, 38) Mitscherlich zugeschrieben, während dieser in seinen bekannten Arbeiten über die Phosphate und Arseniate (Ann. chim. phys. 1821, **19**, 350 ff.) einerseits und über den Schwefel andererseits (Abh. Akad. Berlin 1822 bis 1823, 43 ff. und Ann. chim. phys. 1823, **24**, 264 ff.) nur von „Körpern, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisiren können" spricht. Trotzdem ich bereits früher (Fehling's Handwörterbuch **3**, 837, Anmerk. 4) auf diesen Umstand hingewiesen hatte, ist neuerdings von Herrn A. Fock (Einleitung in die chem. Krystallographie, Leipzig 1888, 90) die alte Behauptung wiederholt worden. Der Ausdruck „Dimorphismus" taucht plötzlich auf in einer Abhandlung Haidinger's im Jahre 1826 (Pogg. Ann. **6**, 191). Von einer ausdrücklichen Einführung dieses Wortes in die Litteratur ist nirgends die Rede. Es ist anzunehmen, dass es im persönlichen Verkehr der Gelehrten jener Zeit entstanden ist, ohne dass man nachher, beim ersten Gebrauch im Druck, daran gedacht hätte, diese neue Bezeichnungsweise für eine fünf Jahre lang bekannt

morphie[1]), Polysymmetrie[2]), während für dieselbe Erscheinung speciell bei einfachen Stoffen, nach dem Vorschlage von Berzelius, der Ausdruck Allotropie[3]) Eingang gefunden hat und auch gegenwärtig, namentlich bei den Chemikern, im Gebrauche steht. Unter den allotropen Modificationen der Elemente führt man übrigens auch die amorphen auf. Bezüglich der „verschiedenen Gestalten“, in welchen die polymorphen Substanzen auftreten, möge schon hier bemerkt werden, dass sie mindestens verschiedenen Krystallreihen angehören, sich also von geometrischen Constanten ableiten lassen, welche auf einander nicht zurückführbar sind; viel häufiger aber einen verschiedenen Grad der Symmetrie aufweisen, d. h. verschiedenen Krystallsystemen oder verschiedenen Abtheilungen desselben Krystallsystems zuzurechnen sind.

Entdeckung des Polymorphismus und Geschichte der Entwickelung der Ansichten und Theorien.

R. J. Haüy beherrschte gegen Ende des vorigen Jahrhunderts und im Anfang des gegenwärtigen zu sehr die Anschauungen in der Mineralogie und den verwandten Wissenschaften, als dass es zunächst Jemand wagte, seinen Ansichten zu widersprechen. Seine an sich vorzügliche Definition der „Mineralspecies“: „une collection de corps dont les molécules intégrantes sont semblables, et composées des mêmes éléments unis en même proportion“ (Traité de minér. 1801, **1**, 162) und die noch durchaus gültige Ansicht: „chacune des espèces est distinguée de toutes les autres par une forme de molécule intégrante qui lui appartient exclusivement“ [4]) führten ihn indessen zur Behauptung, es sei durchaus aus-

---

gewesene Erscheinung besonders hervorzuheben. Bei Berzelius findet sich der Ausdruck zum ersten Male im Jahresb. 1828, **7**, 165, bezogen auf das Ammonium-Mellat. — [1]) Berzelius in seinem Jahresb. 1832, **11**, 46: „Körper, welche aus einer gleichen Atomzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, diese aber auf ungleiche Weise zusammengelegt enthalten und dadurch ungleiche chemische Eigenschaften und ungleiche Krystallformen haben, was man so bezeichnen könnte, dass sie unter einander heteromorph seien.“ Es sind also Körper, die wir jetzt als isomer im chemischen Sinne betrachten würden. Dass die Begriffe Heteromorphie und Polymorphie sich nicht decken, hebt ganz richtig Herr G. Tschermak hervor: „Während man die Ausdrücke dimorph, polymorph in Bezug auf die Substanz anwendet, kann man das Verhältniss der Minerale, welche dieselbe Substanz in verschiedenen Formen darstellen, als Heteromorphie bezeichnen, und demnach sagen: Die Substanz kohlensaurer Kalk ist dimorph, die Minerale Kalkspath und Aragonit sind heteromorph.“ Lehrb. d. Mineralogie, Wien 1884, 244. — [2]) Scacchi, Memor. Accad. Torino 1862, **21**, 60 des Sonderabdruckes; Accad. Napoli, maggio 1862; ibid. maggio 1863 (Sonderabdruck p. 1 bis 120). — [3]) Jahresb. 1841 **20**, [2], 12. Anders fasst Herr A. Naquet den Begriff Allotropie auf. Er meint, die allotropen Modificationen seien chemischer Art und zeichnen sich durch den leichten Uebergang in einander aus, während isomere Körper in einander nicht übergehen (vergl. A. Naquet, de l'allotropie et de l'isomérie, Paris 1860. 98 Seiten in 8°). Diese Ansichten sind gegenwärtig nicht mehr haltbar. — [4]) Reflexions sur le Mémoire de Mr. Mitscherlich concernant l'identité de la forme cristalline dans plusieurs substances différentes (Ces refl. ont été recueillies dans une conversation avec M. Haüy, par un de ses élèves). Ann. chim. phys. 1820, **14**, 305.

geschlossen, dass einer und derselben Substanz im chemischen Sinne mehr als eine Grundgestalt (welche sich von der Form der „molécules intégrantes" ableitet) zukommen könne.

Trotz aller Bemühungen an diesem Princip festzuhalten, stiess man auf Schwierigkeiten beim Bestreben, einige nicht wegzuleugnende Thatsachen zu erklären. Zwei Substanzen — der Aragonit und der Anatas — lieferten den Anlass zu den ersten Widersprüchen gegen das einheitliche System von Haüy. Namentlich tritt die Frage von der Zusammensetzung des Aragonits und von der Beziehung der letzteren zu derjenigen des Kalkspaths in den Vordergrund und giebt Veranlassung zu einem viele Jahre hindurch andauernden wissenschaftlichen Streit, an dem sich die namhaftesten Männer jener Zeit betheiligten und der von grosser Bedeutung für die Klärung der Ansichten wurde.

Der Aragonit war schon Romé de l'Isle[1]) aus Spanien bekannt, wurde von Werner zunächst für Apatit gehalten[2]), bald darauf aber, auf Grund einer Analyse von Klaproth[3]), von ihm getrennt und mit dem noch gegenwärtig üblichen Namen belegt[4]). Klaproth war der erste, der den Aragonit analysirte und darin „Luftsäure" erkannte. Er äusserte in Folge dessen, die sechsseitigen von Werner beschriebenen Krystalle „können also nur als Abänderung des gewöhnlichen Kalkspaths angesehen werden, welche Abänderung nicht in einer Verschiedenheit der Bestandtheile, sondern bloss in einer abweichenden Zusammenfügung der gleichartigen Theile ihren Grund hat". Hierdurch war der erste Schritt zur Kenntniss polymorpher Körper gethan. Die Nichtübereinstimmung dieses analytischen Ergebnisses mit den Anschauungen Haüy's veranlasst nun eine Reihe neuer Analysen von Seiten vieler französischen und deutschen Chemiker. De Fourcroy und Vauquelin[5]), Thenard und Biot[6]), Proust[7]), Bucholz[8]), Trommsdorff[9]) unterziehen sich dieser Aufgabe, erzielen aber dieselben Resultate wie Klaproth, ja schliessen sich ihm hinsichtlich der theoretischen Auffassung der gewonnenen Thatsache an. So äussern sich de Fourcroy und Vauquelin

[1]) Cristallographie, 2de édit. 1783, 1, 517. — [2]) Bergmänn. Journ. 1788, 1, 76. „Arragonischer Apatit", „eine Art Zwillingskrystalle"; ibid. 1790, 2, 74. „Arragonischer Kalkspath". — [3]) Bergm. Journ. 1788, 1, 299. — [4]) Estner's Min. 1796, 2, 1039: Aragonit, Werner, (war mir nicht zugänglich; citirt nach J. D. Dana, Syst. of. Min. 1869, 694). — [5]) Ann. du Mus. d'Hist. Nat. 1804, 4, 405. — [6]) Nouv. Bull. des sciences de la soc. philom. 1807, 1, 32 (war mir nicht zugänglich). Auch in Gilbert's Ann. 1809, 31 (= N. F. 1), 297 und auszugsweise in Gehlen's Journ. f. Chem., Phys. u. Min. 1807, 5, 237. Haüy erwähnt bereits 1801 in seinem Traité 4, 347 die Resultate der Analysen von Vauquelin und von Thenard, obwohl dieselben erst mehrere Jahre später veröffentlicht wurden. Wie Haüy, vereinigt auch Lucas, Journ. des mines 1806, 19, 23 den Aragonit mit dem Calcit, wegen abweichender Grundform, Spaltbarkeit, Härte und abweichendem spec. Gewicht, nicht. Vergl. auch de Bournon, Journ. des mines 1805, 18, 59. Analysen von Chenevix ergaben reines Calciumcarbonat. Den Grund des Unterschiedes im spec. Gewicht vermuthet Verf. darin, „que les parties constituantes sont plus intimément liées et rapprochées". — [7]) Journ. de phys. 1806, 62, 226 (im Original mir nicht zugänglich, nach Citaten bei Stromeyer, Ann. chim. 1814, 92, 255 und bei M.*** Ann. chim. 1806, 58, 205). — [8]) Neues allg. Journ. f. Chem. 1804, 3, 72 (mir nicht zugänglich, nach einem Citat bei Stromeyer, Ann. chim. 1814, 92, 255). — [9]) Im Aufsatz von Bernhardi, Gehlen's Journ. 1809, 8, 152 bis 162.

(l. c. 406) wie folgt: „Peut-être aussi donneront-ils (d. h. les résultats de nos expériences) à la minéralogie l'occasion de rechercher s'il ne seroit pas possible que la même substance composée pût prendre des formes primitives différentes, suivant des circonstances qui, pour nous être encore cachées, se montreront tôt ou tard aux observateurs.“ In ähnlicher Weise ziehen Thenard und Biot folgende Schlüsse: „1. Que l'arragonite et le spath calcaire rhomboïdal sont composés identiquement des mêmes principes chimiques, unis dans les mêmes proportions. 2. Que les mêmes principes chimiques peuvent, en s'unissant dans les mêmes proportions, former des composés différents dans leurs propriétés physiques, soit que les molécules de ces principes, aient, par elles-mêmes, la faculté de se combiner ensemble de plusieurs manières, soit qu'elles acquièrent cette faculté, par l'influence passagère d'un agent étranger, qui disparoit ensuite sans que la combinaison se détruise . . .“ (Mém. Soc. d'Arcueil 1809, 2, 206; auch citirt in der französischen Uebersetzung der ursprünglich lateinisch erschienenen Arbeit von Stromeyer, in Ann. chim. 1814, 92, 254 bis 299, speciell p. 257.) In entschiedensten Widerspruch zu den Ansichten Haüy's stellt sich aber Berthollet, der bekanntlich sogar das Princip der constanten Proportionen bei chemischen Verbindungen leugnet [1]) und sich auf die Seite derjenigen stellt, welche die Krystallform als etwas Zufälliges ansehen. Haüy, der die Analysen der von ihm selbst für vorzüglich anerkannten Chemiker nicht anzuzweifeln im Stande ist, hebt dennoch hervor, dass, wenn die Identität beider Körper das letzte Wort der Chemie sei, die Verschiedenheit ihrer Gestalten sein würde „un effet sans cause, ce que la saine raison désavoue“, und erinnert daran, dass Kirwan in dem Aragonit die Gegenwart von Strontianerde vermuthete [2]). Im Gegensatz dazu gelingt es mehreren Chemikern, wie Berthier [3]), Proust [4]), nachzuweisen, dass Kalkspathe neben Kalk noch Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul enthalten, woraus Proust schliesst, dass gerade der Aragonit und nicht der Calcit reines Calciumcarbonat sei. — Haüy ist bemüht, zu beweisen, dass eine Identität zwischen Aragonit und Calcit nicht besteht und führt in einem äusserst scharfsinnigen Aufsatz alle Unterschiede beider Körper auf: spec. Gewicht, Härte, auf einander nicht zurückführbare Krystallform, Verhalten beim Erwärmen. Selbst die Zwillingsbildungen des Aragonits werden berücksichtigt und

---

[1]) Essai de statique chimique, Paris 1803, 1, 438 ff. Berthollet führt zum Beweis seiner Ansicht solche Thatsachen an, deren richtige Erklärung erst späteren Zeiten vorbehalten war, indem er unter Anderem auch isomorphe Mischungen anführt, um zu zeigen, dass eine Constanz der Proportionen nicht besteht. Im Streit zwischen ihm und Haüy lässt sich dem Letzteren die schärfere und logischere Denkweise nicht abstreiten. — [2]) Traité, 1801, 4, 347. — [3]) Ann. chim. 1806, 58, 87. „Les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse peuvent se trouver en proportions variées dans la nature.“ Collet-Descostils (Ann. chim. 1806, 58, 149) und J. J. Drappier (Ann. chim. 1805. 56, 300) analysiren Spatheisensteine, welche ausser Eisen auch dieselben Metalle ergeben, was Letzteren zur Behauptung veranlasst, dass „les caractères minéralogiques, tirés de la forme, ne sauraient suffire pour la détermination des espèces“. — [4]) Siehe Anm. 7 a. v. S. M*** (l. c.) wirft Proust vor, mit unreinem Material gearbeitet zu haben und behauptet, dass Aragonit wie Calcit reines $CaCO_3$ seien, also an den Resultaten Klaproth's, Vauquelin's und Thenard's nichts zu ändern ist.

richtig gedeutet[1]). Die Versuche Bernhardi's[2]), durch gekünstelte Deutungen beide Minerale auf eine und dieselbe Grundform zurückzuführen, widerlegt er mit Geschick, in welchem man den unübertroffenen Meister erkennt[3]). Indessen beginnen die dem Aragonit analogen Fälle sich zu mehren. Die in Vergessenheit gerathene, von Vauquelin bereits 1801[4]) festgestellte Thatsache, dass Anatas, wie der schon früher (1795) von Klaproth[5]) analysirte Rutil, aus Titandioxyd bestehe, wird in Erinnerung gebracht. Vauquelin findet zwar geringe Mengen Eisen und Mangan im Rutil, doch bezweifelt er, dass so geringe Beimischungen die Ursache der abweichenden Form im Vergleich mit derjenigen des Anatas bilden[6]). Fast erscheint es, als ob Haüy nachgiebig werden wollte, denn Laurent-Pierre Dejussieu, welcher dessen Beobachtungen über die beiden Modificationen des Eisenbisulfids, den Pyrit und den Markasit wiedergiebt[7]), fasst seine (und wohl auch Haüy's) Ansicht in folgenden Worten zusammen: „Tout ce que nous croyons pouvoir avancer, c'est que dans le cas même où l'analyse ne donnerait aucune différence sensible entre les deux substances (le fer sulfuré ordinaire et le fer sulfuré blanc) il faudrait dire qu'elles diffèrent entre elles, sinon par les qualités et les rapports des principes, du moins par les fonctions relatives de ces mêmes principes; et alors le fer sulfuré blanc pourrait être regardé, parmi les substances métalliques, comme l'analogue de l'arragonite."

Da trat aber die Aragonitfrage im Jahre 1813 in ein neues Stadium und der Streit entbrannte von Neuem, um wieder mehrere Jahre lang Chemiker wie Mineralogen zu beschäftigen. In der Person Stromeyer's erstand Haüy ein willkommener und gewichtiger Bundesgenosse. In einer in lateinischer Sprache geschriebenen Abhandlung[8]) über den Aragonit

---

[1]) Journ. des mines 1808, 23, 241 bis 270. Sur l'arragonite. — [2]) Gehlen's Journ. 1809, 8, 152; ibd. 649, ein Zusatz zu der Uebersetzung des obigen Aufsatzes Haüy's. Die Bemerkungen gegen diesen sind nicht gewichtig. — [3]) Journ. des mines 1809, 25, 241. Addition au mémoire sur l'arragonite. Noch gegenwärtig im hohen Grade beachtenswerth sind folgende Worte: „. . . il n'y a pour ainsi dire point de forme que l'on ne puisse travestir en telle autre que l'on voudra, dès que l'on se permettra de supprimer dans l'ouvrage de la cristallisation tout ce qui gêne, d'y introduire tout ce dont la théorie s'accomode, et de faire concourir plus d'anomalies que de lois à la production des résultats... Mais si l'on se renferme sagement entre les limites prescrites par l'observation de ce qu'il y a de plus ordinaire dans les produits de cristallisation, et qui est à la fois ce qui s'accorde le mieux avec la simplicité et la symétrie, on sera par là même porté à rejeter les hypothèses du genre de celles dont j'ai parlé dans ce Mémoire et dans le précédent . . ." (255 und 256.) — [4]) Journ. des mines 1801, 11, 425. — [5]) Vauquelin et Hecht, Journ. des mines 1796, 3, Nr. XV, 10 bis 27. Analyse du Schorl rouge de France (St. Yrieix). Klaproth, Beitr. 1795, 1, 233, erkannte darin ein neues Metall, welches er Titanium nannte. Uebers. in Journ. des mines 1796, 3, Nr. XV, 1. Ebenda p. 28 bis 30 erklärt bereits Haüy die Identität des französischen und ungarischen (von Klaproth analysirten) Minerals und beschreibt die Zwillinge. — [6]) Journ. des mines 1806, 19, 478. Diese richtige Auffassung wird nichtsdestoweniger noch viel später verworfen. Für Gehlen (Schweigg. Journ. 1814, 10, 133 bis 141) sind Rutil und Anatas zwei verschiedene Oxydationsstufen des Titans. Ebenso bezweifelte früher Bernhardi (Gehlen's Journ. 1809, 360 bis 423) die chemische Identität beider Minerale. — [7]) Journ. des mines 1811, 30, 240. — [8]) De arragonite ejusque differentia a spatho calcareo rhomboidali chemica, in Commentat. Soc. Reg. Scient. Gotting. recentiores 1813, 2, 12. Die einzige vollständige Uebersetzung dieser wichtigen Arbeit gab Vogel in Ann. chim. 1814,

und seine chemische Verschiedenheit vom Calcit führte Stromeyer, auf Grund zahlreicher Analysen, den Beweis, dass der Aragonit stets neben Calciumcarbonat wechselnde Mengen des analogen Strontiumsalzes enthalte, welches von Bucholz, Thenard u. A. in Folge unrichtiger Analyse und der Annahme der Unlöslichkeit des Strontiumsulfates übersehen wurde. Die kleinen Mengen Strontium veranlassen nun Stromeyer (und auch Hausmann[1]), den Schluss zu ziehen, „dass selbst kleine Mengen einer mit einem grossen Krystallisationsvermögen begabten Substanz, andere Substanzen, mit denen sie sich chemisch verbindet, gleichsam zwingen können, ihre Krystallform anzunehmen". Als Beweis hierfür wird angeführt, dass der Bitterspath vom St. Gotthard nur 7 Proc. $CaCO_3$ führt, dass die Form der Bitterkalke und Stahlsteine (Siderite) vom kohlensauren Kalke abhängig sei und daher auch die Form des Aragonites vom Strontium herrühren könnte[2]). Diese Veröffentlichung hatte eine Wiederaufnahme der Aragonitanalysen von Seiten anderer Chemiker zur Folge. Vauquelin[3]), Vogel[4]), Laugier[5]), Gehlen[6]), Monheim[7]) fanden nun in der That Strontium in den von ihnen analysirten Aragoniten, während Bucholz[8]) und John[9]) dessen Gegenwart weiter leugneten. Von Döbereiner[10]) auf Fehler in den analytischen Methoden aufmerksam gemacht, unternahm Bucholz, jetzt im Verein mit Meissner[11]), neue Versuche und kam, wie auch Laugier[12]), zu dem Schlusse, dass der Strontiumgehalt durchaus nicht allen Aragoniten eigen sei. Laugier behauptet dabei allerdings, dass strontiumhaltige und strontiumfreie Aragonite auch in ihrem sonstigen Verhalten von einander abweichen. Die meisten analytischen Beiträge lieferte Stromeyer selbst und kam immer wieder zum selben Ergebnisse[13]). Nun musste nothwendig die Frage entstehen, ob die Aragonitform auch diejenige des Strontiumcarbonates sei. Vauquelin betonte die wechselnden Mengen des letzteren im Aragonit und liess es unentschieden, ob es darin chemisch gebunden oder als Verunreinigung enthalten ist, während Gay-Lussac[14])

92, 254 bis 299. Sonst finden sich nur Auszüge oder vorläufige Mittheilungen: Schweigg. Journ. 1814, 11, 393; Gilbert's Ann. 1813, 45, 217; Ann. des mines 1818, 3, 104; Journ. de phys. 1814, 79, 413. In Schweigg. Journ. wird die Thatsache, dass Stromeyer auch Mangan in einigen Aragoniten fand, falsch wiedergegeben: es heisst statt dessen „Magnesiumoxyd". — [1]) Comment. Soc. Reg. scientif. Gott. 1813, 2, 41. — [2]) Gilb. Ann. 1813, 43, 231. Brief an Gilbert, mit Vorbemerkungen des Letzteren S. 229. — [3]) Ann. chim. 1814, 92, 311. Ausz. in Gilb. Ann. 1815, 51, 98. — [4]) Ann. chim. 1814, 92, 222. — [5]) Journ. des mines 1814, 36, 313. Ausz. in Ann. des mines 1818, 3, 110. — [6]) Schweigg. Journ. 1814, 10, 133. — [7]) Ebenda 11, 389. — [8]) Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1814, 32 (war mir nicht zugänglich), citirt in Schweigg. Journ. 1815, 13, 3 u. 250. — [9]) Schweigg. Journ. 1815, 13, 249. Dieser „Arragon aus dem Breisgau" stellte sich später als Dolomit vom Kaiserstahl heraus. Stromeyer, Gilb. Ann. 1816, 54, 239 ff. — [10]) Schw. Journ. 1814, 10, 217. — [11]) Bucholz und Meissner, Schweigg. Beitr. 1815, 13, 1. Den angeführten Fundort Budheim corrigirt Stromeyer, ibid. 495 zu Burgheim oder Burkheim. — [12]) Bull. soc. philom. 12. Avril, 1817 (war mir nicht zugänglich), Ausz. in Ann. des mines 1818, 3, 113. — [13]) Ausser den in Anmerk. 8 a. v. S. erwähnten Arbeiten noch: Gilb. Ann. 1813, 43, 231; 1814, 47, 93; 1815, 49, 297 (nach einem Briefe von Haüy an Stromeyer waren auch Davy, Tennant und Wollaston gegen Stromeyer's Ansicht); 1816, 54, 239; ausführlicher in Schweigg. Journ. 1815, 13, 490; Gilb. Ann. 1819, 63, 378. — [14]) Ann. chim. phys. 1816, 2, 176.

und Stromeyer[1]) nicht nur diesen Gehalt als wesentlich betrachten, sondern auch hier das Gesetz der festen Proportionen gelten lassen wollen, wobei Letzterer hervorhebt, dass er auch bei Bitterkalken Aehnliches erkannt hat und auf sieben verschiedene Verhältnisse zurückführen konnte. Endlich wird auch der Wassergehalt (!) der Aragonite betont und demselben eine etwaige Beeinflussung der Form zugeschrieben, wie er eine solche unzweifelhaft nach Homle im Gypse übt, weshalb sich dieser vom Anhydrit unterscheidet. Für die Wirkung des Strontiums auf die Form des Aragonites spricht nach Stromeyer und Hausmann (vergl. Anm. 1) die Auffindung des ebenso gestalteten Strontianites im Salzburgischen durch Gehlen[2]), was auch von J. N. Fuchs[3]) bestätigt wird. — Haüy, allen seinen Zeitgenossen in der Schärfe des Urtheils weit überlegen, war mit den gegebenen Erklärungen nicht zufrieden und zog vor, die Frage eher für unerledigt anzusehen, als sich blindlings der immer mehr zur Geltung kommenden Ansicht anzuschliessen[4]). Zwar ging er von der falschen Voraussetzung eines hexagonalen Systemes des Strontianits aus, hob aber mit Recht und mit bemerkenswerther Unparteilichkeit hervor, dass das Strontium im Aragonit aus dem Grunde nicht als wesentlich anzusehen sei, weil es sich nicht in allen Vorkommnissen dieses Minerales als vorhanden erwiesen habe.

In diesem schleppenden Zustande befand sich die Frage, als sie durch Mitscherlich's Entdeckung des Polymorphismus, sowohl bei Verbindungen[5]), als auch, überraschender Weise, bei einem einfachen Körper, dem Schwefel[6]), einen neuen Aufschwung erhielt. Die Debatten, Deutungen und Vermuthungen mussten aufhören, nachdem das Experiment in unzweideutiger Weise die Thatsache offenbart hatte, dass ein und derselbe Körper, ohne dass mit ihm eine chemische Veränderung vor sich gehe, in

---

[1]) Gilb. Ann. 1816, **54**, 239 ff. Stromeyer und Hausmann, Schweigg. Journ. 1815, **13**, 362. auch Gött. Anz. 1815 (8. Juni), 90. Ausz. in Gilb. Ann. 1815, **51**, 103. Die Bedeutung des Wassergehaltes hat schon viel früher Haüy, Traité 1801, **4**, 348, Note, angedeutet. — [2]) Schweigg. Journ. 1814, **11**, 398. Des Strontianits neue Erde wurde von Crawford (1790) vermuthet, von Hope in Glasgow (1793) entdeckt. Vergl. Pelletier, Ann. chim. 1797 (an V^e), **21**, 113 und Fourcroy et Vauquelin, ibid. 276. Unabhängig von Hope fand auch Klaproth die Erde, ebenfalls 1793. Das Mineral war schon früher bekannt; es wurde von Sulzer nach Deutschland gebracht und benannt. Vergl. Kobell, Gesch. d. Miner., München 1864, 403. — [3]) Schweigg. Journ. 1817, **19**, 113 oder Gesammelte Schriften, München 1856, 22. „Ungegründet wäre es, wenn man behaupten wollte, der kohlensaure Kalk könne für sich selbst unter gewissen Umständen diejenige Modification erleiden, mit welcher er sich im Aragonit darstellt . . . so lange man nicht ausgezeichneten Aragonit ohne kohlensauren Strontian . . . angetroffen hat." Werner sagte schon in seinen Vorlesungen, dass „oft eine geringe Menge eines Bestandtheiles einem Mineral einen besonderen Charakter aufdrücken könne und sich daher als potenzirender Bestandtheil betrachten lasse." — [4]) Ann. des mines 1818, **3**, 83. Fuchs war es zuerst, der den Witherit sowohl, als auch den Strontianit als aus Zwillingen bestehend erkannte. Brewster, der die optische Zweiaxigkeit des Aragonites nachwies, zweifelte an den optischen Unterschieden der strontiumhaltigen und strontiumfreien Varietäten. Journ. of sc. and arts, Nr. 7, 112 (war mir nicht zugänglich). Auszug in Ann. des mines 1818, **3**, 114. — [5]) Ann. chim. phys. 1821, **19**, 407 ff. Eigene Uebersetzung des Verfassers seiner ursprünglich schwedisch in den Abhandl. d. Akad. zu Stockholm 1821, **1** veröffentlichten Arbeit. In deutscher Sprache ist dieselbe nie erschienen. — [6]) Abh. Akad., Berlin 1822 und 1823, 43; auch Ann. chim. phys. 1823, **24**, 264.

zwei Gestalten auftreten kann, welche nach den krystallographischen Gesetzen auf einander nicht zurückgeführt werden können. Die zweifache Gestalt des einfach gewässerten Mononatriumphosphats ($H_2NaPO_4 . H_2O$) stellt die grundlegende Beobachtung einer Erscheinung dar, welche im Laufe der Zeit als durchaus nicht auf wenige, vereinzelt dastehende Fälle beschränkt bleiben, sondern eine fast allgemeine Gültigkeit erhalten sollte. — Obwohl Mitscherlich am Schlusse seiner Abhandlung über den Schwefel auf das Auftreten zweierlei Modificationen bei dem Eisenbisulfid und dem Calciumcarbonat und auf die Aehnlichkeit dieser Erscheinungen mit den von ihm selbst beobachteten hinweist, scheint man, namentlich Haüy und dessen Anhänger, auf die Bedeutung, welche der Polymorphismus beanspruchen durfte, weniger Gewicht zu legen, als auf den ebenfalls von Mitscherlich kurz vorher entdeckten Isomorphismus. Dieser ist es nun, der Aller Aufmerksamkeit auf sich lenkt und Widersprüche wie Zustimmungen veranlasst. Trotzdem, wenn auch mit sichtlichem Widerstreben, entschliesst sich Haüy in der zweiten Auflage seines Werkes eine gewisse Analogie zwischen dem Aragonit und dem Calcit einerseits, und dem Diamant und der Kohle andererseits anzuerkennen. Auch lässt er in der Beschreibung der Minerale den Aragonit unmittelbar auf den Calcit folgen, indem er mit Recht beide Abänderungen des Calciumcarbonates als gesonderte Species beibehält, da „la différence de leurs formes et de leurs propriétés en suppose nécessairement une dans les fonctions réciproques de leurs molécules élémentaires“ [1]).

Inzwischen mehren sich die Beobachtungen über den Polymorphismus. Und wenn von mancher Seite für polymorph auch Salze angesprochen werden, welche chemisch nicht identisch sind, wegen der Unvollkommenheit der analytischen Methoden aber als solche gelten [2]), oder Körper, deren verzerrte Krystalle als einer zweiten Modification angehörig angesehen werden [3]), so mangelt es andererseits nicht an richtigen und bis auf den heutigen Tag unbestritten gebliebenen Fällen [4]). Hand in Hand mit der Erkenntniss, dass der Polymorphismus nicht als Ausnahmefall zu betrachten sei, tauchen Versuche auf zur Erklärung des Wesens und der Ursache der Erscheinung selbst. Neben zahlreichen Speculationen werden experimentelle Untersuchungen eingeleitet. Zu den ersteren gehören u. a. die Betrachtungen von Berzelius [5]), welcher bestrebt ist, die Polymorphie der Verbindungen auf die Allotropie der in denselben enthaltenen Grundstoffe zurückzuführen, von Pasteur [6]), welcher eine

---

1) Traité de minér. 2de édit. 1822, 1, 487. — 2) Haidinger, Pogg. Ann. 1826, 6, 191; Mitscherlich, ibid. 1827, 11, 323 und 10, 338 (Vitriole). — 3) Dufrénoy, Pogg. Ann. 1835, 34, 661 (Junckerit); J. F. W. Johnston, ibid. 1835, 34, 668 (Barytocalcit); Nicklès, Ann. chim. phys. 1848 [3], 22, 37 (Zink); Suckow, Pogg. Ann. 1835, 34, 528 (Kupferblüthe); Breithaupt, ibid. 1846, 69, 430 (Plinian). — 4) Vergl. weiter die tabellarische Zusammenstellung der polymorphen Körper. — 5) Jahresber. 1841, 20, 2. Theil, 13; 1844, 23, 44; 1845, 24, 32; Pogg. Ann. 1844, 61, 1 ff. Vergl. auch Dumas' Ansichten, Ann. chim. phys. 1831, 47, 328 und Berz. Jahresber. 1833, 12, 65; ferner Berzelius, Pogg. Ann. 1830, 19, 326; Buchner, citirt und besprochen in Berz. Jahresber. 1838, 17, 63. — 6) Ann. chim. phys. 1848 [3], 23, 267 u. ff. „Les substances dimorphes, dans ma manière de voir, seraient des substances isomères dans lesquelles l'arrangement moléculaire est très-peu différent; aussi les propriétés chimiques ne sont-elles que peu modifiées“, l. c. 293.

Dimorphie nur für solche Körper anerkennt, die unter einander Gestaltähnlichkeiten zeigen und stets in Formen auftreten, die in ihrem Habitus ein „benachbartes“ Krystallsystem nachahmen, während er alle hierhin nicht passende Fälle für isomer, also chemisch sich von einander abweichend verhaltend erklärt. Auf Grund solcher Betrachtungen gelingt es ihm auch, für bestimmte Substanzen eine Dimorphie nicht nur, sondern mit einiger Wahrscheinlichkeit auch das Krystallsystem der zu entdeckenden Modificationen voraus zu sagen [1]). Von ganz besonderer Bedeutung sind aber die experimentellen Untersuchungen von Frankenheim, dem es durch Aenderung der Temperatur neue Modificationen bei vielen Körpern zu entdecken gelingt, oder zu beobachten, unter welchen Temperaturverhältnissen die eine oder andere Form bei bereits als polymorph bekannten Körpern sich bildet [2]). Diese vorzüglichen Beobachtungen, welchen ähnliche von Seiten Haidinger's [3]), Mitscherlich's [4]), G. Rose's [5]) und Anderer [6]) zum Theil vorangegangen waren, sind erst nach Verlauf mehrerer Decennien wieder aufgenommen, fortgesetzt und erweitert worden, namentlich durch Herrn Otto Lehmann, der in das Dunkel der Frage über die Polymorphie klärende und maassgebende Gesichtspunkte hineinbrachte und diese letzteren durch eine überwältigende Zahl von selbst beobachteten Thatsachen begründete [7]).

Herr Lehmann zeigte (vgl. oben S. 22), dass man wohl zwei Gruppen von polymorphen Substanzen unterscheiden kann, von denen die einen sich genau so verhalten wie Molekelverbindungen: beim Erwärmen zerfallen sie unter Wärmebindung, beim Abkühlen treten die dissociirten Theile wieder zur ursprünglichen Verbindung zusammen, unter Wärmeentwickelung. Es sind dies Körper, deren Modificationen physikalisch polymer, d. h. aus verschiedener Anzahl von Theilmolekeln zusammengesetzt sind. Herr Lehmann bezeichnet sie jetzt als enantiotrope [8]) Modificationen und hebt als ihre hauptsächlichste Eigenschaft hervor, dass sie reversibel sind, d. h. sich nach beiden Richtungen hin in einander umwandeln können, unter dem Einflusse veränderter Temperaturbedingungen. Die zweite Gruppe besteht aus Körpern, deren Modificationen physikalisch metamer oder monotrop [9]) sind. Diese Körper sind

---

[1]) l. c. 270, 293. — [2]) Pogg. Ann. 1836, 37, 516; ibid. 637; 1837, 40, 447; Journ. f. pr. Chem. 1839, 16, 1; Pogg. Ann. 1854, 92, 354; 1854, 93, 14. — [3]) Pogg. Ann. 1826, 6, 191; 1827, 11, 173 und 366. — [4]) Pogg. Ann. 1827, 11, 323 (vergl. auch eine Notiz von Poggendorff, ibid. 10, 338); 1831, 21, 157. Es beruht auf einem Irrthum, wenn Herr Ostwald (Lehrb. allgem. Chem. 1885, 1, 692) meint, die Umwandlung der Vitriole mit $7\,H_2O$ fände ohne Wasserverlust in die mit tetragonaler Form statt. Diese enthalten bekanntlich $6\,H_2O$. — [5]) Pogg. Ann. 1839, 42, 353. — [6]) Graham, Pogg. Ann. 1839, 48, 344; Wöhler, ibid. 1832, 26, 177; Derselbe, Ann. Chem. Pharm. 1842, 41, 155; Brooke, Edinb. philos. Journ. 1825, 12, 1 ff.; J. N. v. Fuchs, Pogg. Ann. 1852, 86, 159. In beiden letzteren Arbeiten wird namentlich der Einfluss fremder Beimengungen auf die Gestalten eines Körpers (sowohl Habitus, als auch Krystallsystem) hervorgehoben. H. Rose, Pogg. Ann. 1841, 52, 443 u. 585; ibid. 1843, 59, 476 und Berz. Jahresber. 1843, 22, 28; 1845, 24, 39. — [7]) Die für alle seine späteren Untersuchungen grundlegende Arbeit ist seine „Ueber physikalische Isomerie“ betitelte Inaug.-Diss., welche in der Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 97 erschien. Die Ergebnisse seiner Beobachtungen bis 1888 incl. fasste Verf. zusammen in dem zweibändigen Werke „Molecularphysik“, Leipzig 1888/89. Ein Nachweis findet sich Bd. 2, p. 654 bis 663. — [8]) O. Lehmann, Molecularphysik 1, 119, 1888. — [9]) Derselbe, ibid.

dadurch gekennzeichnet, dass sie stabile und labile Modificationen besitzen, welche, abweichend von denen der enantiotropen Körper, nicht beliebig in einander umwandelbar, irreversibel sind. Die labilen haben das Bestreben bei jeder Temperatur in die stabile überzugehen, „wofern Kräfte in Thätigkeit gesetzt werden, welche die Verwandlung hervorzurufen im Stande sind, wie die attractorische Krystallisationskraft der stabilen Modification und die den festen Zusammenhang der Theilchen lockernde Kraft der Wärme. Bei stärkerem Erwärmen wird dagegen die Umwandlung langsamer werden, da das Wesen derselben einer Verdichtung vergleichbar ist und eine solche natürlich durch die abstossende Kraft der Wärme erschwert wird, welche hinsichtlich der Affinität der Moleküle immer mehr das Uebergewicht gewinnt und zuletzt, wofern die Substanz sich nicht vorher zersetzt (beim Schmelzen) dieselbe vollständig überwindet und die Zerspaltung des Moleküls bewirkt. Auch hierbei wird sich der Einfluss der verschiedenen Stabilität geltend machen, denn es steht zu erwarten, dass diese Zerfällung leichter eintreten werde bei der labilen Modification, welche demgemäss einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen müsste, als die stabile“ [1]). Letzteres ist nun von Herrn Lehmann durchgängig bei allen von ihm untersuchten monotropen Körpern bestätigt worden. Bei manchen Substanzen hat Herr Lehmann sowohl im Verhältniss der Monotropie, als auch der Enantiotropie zu einander stehende Modificationen zu beobachten Gelegenheit gehabt. Als Beispiel kann dafür der Schwefel gelten, von dem zwei enantiotrope und zwei zu den beiden ersteren sich monotrop verhaltende Modificationen bestehen [2]). Ob in einem gegebenen Falle Enantiotropie oder Monotropie vorliegt, lässt sich, leider, nicht immer entscheiden, namentlich hat dies bisher bei manchen Mineralen nicht gelingen wollen. Wir sind daher in solchen Fällen vorläufig auf Vermuthungen angewiesen, die sich entweder auf Analogieen stützen, oder aus anderen Gründen eine grössere Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen [3]). Ja, in manchen Fällen sind wir bei Mineralen von gleicher Zusammensetzung sogar nicht im Stande, mit Sicherheit zu sagen, dass wir es mit physikalisch, nicht mit chemisch isomeren Modificationen zu thun haben. Nicht einmal ist die in der Natur beobachtete Umwandlung einer Modification in die andere — es möge hierbei an diejenige von Andalusit in Cyanit im Langtaufererthale und an der Lisens-Alpe in Tirol erinnert werden [4]) — ein Kriterium dafür, dass keine chemische Isomerie vorliegt, da ja, namentlich bei organischen Verbindungen, die Umwandlung einer isomeren in die andere eine vielfach beobachtete Erscheinung ist [5]). In einer wichtigen Arbeit

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 124. — [2]) Derselbe, ibid. 112 und 128, sowie Molecularphysik 1, 179 und 195. Vergl. auch Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1890, 17, 347. — [3]) So betrachtet Herr Lehmann, Molecularphysik 1, 164, das Calciumcarbonat als enantiotrop und stützt sich dabei auf die Analogie desselben mit dem Salpeter. Meinerseits möchte ich im Gegentheil, weil bei allen Temperaturen sich Aragonit in Calcit verwandelt, nicht aber umgekehrt, hier Monotropie vermuthen. — [4]) Vergl. v. Zepharovich, Miner. Lexikon etc. 1859, 1, 14, 15, 128; 1873, 2, 12, 113. Davon besitzt das Aachener miner. Institut charakteristische Stufen. — [5]) Herr Groth betrachtet (Tabell. Uebers. d. Min. 2. Aufl. 1882, 76 u. 84) z. B. in der That die hier angeführten polymorphen Modificationen der Verbindung Al_2SiO_5 als chemisch-isomere und schreibt dem Andalusit die Formel $Al(AlO)SiO_4$ und dem Cyanit die Formel $(AlO)_2SiO_3$ zu.

hat Geuther[1]) die Gründe angeführt, weshalb man neben der „Monoschwefelsäure“, H_2SO_4, noch eine „Dischwefelsäure“, $H_4S_2O_8$, anzunehmen berechtigt ist, und findet in der chemischen Polymerisirung den Grund der Dimorphie. Diejenige des Calciumcarbonates z. B. führt er auf die Existenz einer „Dikohlensäure“, $H_4C_2O_6$, neben der „Monokohlensäure“, H_2CO_3, zurück, so dass

$$Ca{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}C{=}O \text{ Calcit und } Ca{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}C\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{-O-}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Ca \text{ Aragonit}$$

sein würde. Geuther zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass (in manchen Fällen) für die Dimorphie (Polymorphie) der Salze ein zureichender Grund in der Polymerie der Säuren gefunden werden könne. In einer späteren Arbeit über das gelbe und rothe Bleioxyd[2]) hat derselbe Verfasser den Grund für die Dimorphie auch dieses Körpers in der Polymerie gefunden:

$$Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-Pb}{-O-Pb}{>}O$$

gelbes Oxyd

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-Pb-}{-O-Pb}}{Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-Pb}{-O-Pb-}}{>}O\;O$$

rothes Oxyd

„Sonach findet sich also nicht bloss bei Salzen, sondern auch bei einfachen Oxyden eine Abhängigkeit der Polymorphie von der Polymerie“[3]). Schon in der erst citirten Abhandlung äussert Geuther: „Für wirklich identische Substanzen erscheint der Satz Haüy's, dass sie nur eine und dieselbe Gestalt besitzen können, voll und ganz bestätigt“ (l. c. 297). Eine weitere Ausführung und Kritik der Theorien findet sich in Herrn Lehmann's „Molekularphysik“, **2**, 398 bis 415 (1889), auf welche verwiesen werden möge. Daselbst findet man auch wichtige Litteraturangaben. Seine „Theorie der physikalischen Isomerie“ fasst er (S. 413) in folgende zwei Sätze zusammen:

1. Kein Körper besitzt mehr als eine Krystallform oder, zeigen zwei Körper verschiedene Krystallformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder moleculare Verbindungen.

2. Kein Körper besitzt mehr als einen Aggregatzustand (oder richtiger: eine der drei Arten von Aggregatzuständen, in Anbetracht der Möglichkeit geringer stetiger Aenderungen, z. B. thermische Ausdehnung); die sogenannten drei Aggregatzustände eines Körpers sind thatsächlich drei chemisch verschiedene Körper, wenn auch nicht von der Ordnung der atomistisch, sondern der molecular Isomeren.

Man sieht, dass die so lange herrschend gewesene, später lange verkannte Auffassung von Haüy neuerdings wieder zu Ehren kommt.

---

[1]) Ann. Chem. 1883, **218**, 288. — [2]) Ibid. 1883, **219**, 56. — [3]) Dieselbe Ansicht, aber ohne Beweise, sprachen schon früher Graf Schaffgotsch (Pogg. Ann. 1839, **48**, 335) und v. Kobell (Journ. pr. Chem. 1850, **49**, 469) aus. Vermuthungen ähnlicher Art äussert auch Herr Tschermak in Wien. Akad. Sitzungsb. 1864, **50**, Abth. 1, 603, sowie in seinem Lehrb. d. Min. 1884, 245.

In der unten gegebenen tabellarischen Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Fälle von Polymorphismus ist vermieden worden, an einer auf Enantiotropie und Monotropie gegründeten Eintheilung festzuhalten. Es würden zu viele Fälle in keine der beiden Gruppen eingereiht werden können. Es erschien aus diesem Grunde zweckmässiger, lediglich einer chemischen Klassification zu folgen. Wenn hier, im Vorstehenden wie im Nachfolgenden, dem Ausdruck „Polymorphismus" vor anderen der Vorzug gegeben worden ist, so ist es nur aus dem Grunde geschehen, weil er die Erscheinung, wie sie dem Beobachter vor die Augen tritt, klar ausdrückt. Nicht bestimmte theoretische Vorstellungen sollen daran geknüpft werden. Man kann wohl das bequeme Wort „Polymorphismus" gebrauchen und zugleich als Erklärung des Wesens der Erscheinung die entschieden von allen bisherigen Theorien annehmbarste, von Herrn Lehmann entwickelte, anerkennen, wie es hier auch in der That geschehen ist.

Die Tabelle zerfällt in zwei Theile. In dem ersten sind diejenigen Körper aufgeführt, deren heteromorphe Modificationen krystallographisch genau untersucht sind (mit wenigen Ausnahmen, z. B. beim Zinn); in dem zweiten solche, bei denen höchstens nur eine Modification hinsichtlich ihrer Krystallisation sicher bekannt ist, während auf Grund mikroskopischer Beobachtung nur das Vorhandensein der übrigen sicher festgestellt worden ist, nicht aber die krystallographischen Constanten derselben bestimmt werden konnten. In diesen letzten Theil hätten auch viele der von Herrn Tschermak als mimetisch[1]) bezeichneten Substanzen aufgenommen werden können, d. h. „pseudosymmetrische Individuen", die „häufig Zwillingsstöcke, Wendezwillinge und Zwillinge höheren Grades bilden, welche nicht nur die höhere Symmetrie äusserlich vollständig erfüllen, sondern auch in ihren Winkeln diesen Krystallsystemen beinahe entsprechen" [2]). Dies ist indessen unterlassen worden. Die Zahl solcher mimetischer Körper scheint eine recht grosse zu sein, sie sind aber auf die krystallographische Natur der sie zusammensetzenden Theile (Theilkrystalle) nicht ausreichend studirt. Bei vielen von ihnen wird sich unzweifelhaft eine Polymorphie herausstellen, wie solches bereits beim Leucit, Tridymit, Boracit u. a. nachzuweisen gelungen ist. Nicht aufgenommen wurden auch jene Fälle von Polymorphie, welche sich nicht unmittelbar ergeben, sondern sich mittelbar ableiten lassen, aus der Gestalt von sogenannten isomorphen Mischungen, von denen später die Rede sein wird. Für viele in der Tabelle aufgeführte organische Körper sind, soweit es die Angaben in den Originalabhandlungen gestatteten, eingeklammert die Schmelzpunkte angegeben. Auch ist das Bestreben vorhanden gewesen, eine möglichste Vollständigkeit in der Zusammenstellung zu erreichen. Hier und da werden sicher Lücken entdeckt werden. Manche derselben sind aber nur scheinbar; denn mancher früher als polymorph geltende Körper ist nach den neuesten Forschungen als solcher nicht mehr aufzufassen und darum bewusst

---

[1]) Tschermak, Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. 1879, **31**, 637. Hierzu gehören die „optisch anomalen" Krystalle, welche einem genaueren Studium unterzogen zu haben ein unbestrittenes Verdienst des Herrn Er. Mallard (Ann. des mines 1876, [7] **10**, 60 ff.) ist. — [2]) Tschermak, Lehrb. d. Min. Wien 1884, 90.

weggelassen worden. An der betreffenden Stelle ist aber nicht versäumt worden, einige erläuternde Worte beizufügen. Nur auf organische Körper, welche ursprünglich für physikalisch isomer galten, jetzt aber auch mit Hülfe der chemischen Isomerie erklärt werden, schien es überflüssig, einzugehen. Sie sind einfach weggelassen worden, wie auch diejenigen Fälle, die als zweifelhafte betrachtet werden müssen.

Tabellarische Zusammenstellung der polymorphen Körper.

Erster Theil.

Elemente:

S: rhombisch [1]), α-monoklin [2]), β-monoklin [3]), γ-monoklin (?) [4]), hexagonal [5]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **1**, 289 bis 294. — [2]) E. Mitscherlich, 1823, Abh. Akad., Berlin 1822/23, 43 bis 48; Ann. chim. phys. 1823, **24**, 264. — [3]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 28. Gernez, Compt. rend. 1884, **98**, 144. Herr Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 337, lieferte die ersten Messungen. — [4]) Muthmann, ebend. S. 342. — [5]) Ch. Friedel, Compt. rend. 1891, **112**, 834; Engel, ibid. p. 866. „Schwarzer Schwefel"; Magnus, Pogg. Ann. 1854, **92**, 308; 1856, **99**, 145. Knapp, Journ. pr. Chem. 1888 [2], **38**, 54. Die Herren Groth, Tab. Ueb., 3. Aufl. 1889, 13, u. Muthmann, l. c. 367, vermuthen, dass diese Modification hexagonal sei. Vgl. O. Lehmann, Molek.-Phys. **1**, 180 ff., 195, 632, 693, 707, 1888. — Die Herren Fouqué u. Michel-Lévy führen in ihrem Werk „Synthèse des minéraux etc." 1882, p. 289 an, dass O. Silvestri (Gazz. chim. ital. 1873, **3**, 578) und später Herr Ch. Friedel einen triklinen Schwefel gefunden haben. Die Gazz. ist mir nicht zugänglich, und eine Angabe des Herrn Friedel habe ich nirgends gefunden. Bemerkenswerth ist es, dass schon Frankenheim, Journ. f. pr. Chem. 1851, **54**, 463, vier Modificationen kennt; α hat keine eigene Schmelztemperatur, β schmilzt bei 111°, α wandelt sich in β bei 110°, β in γ bei 260° um.

Se: α-monoklin [1]), β-monoklin [2]), hexagonal-rhomboëdrisch [3]).

[1]) Mitscherlich, Berl. Akad. Monatsb. 1855, 409. — [2]) Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 354. — [3]) Muthmann, ebend. 356, „metallisches Selen". Mitscherlich hat diese Modification gekannt, aber nicht in Krystallen erhalten. Auch Herr Lehmann, Molek.-Physik **1**, 214, 1888, hatte drei Modificationen für wahrscheinlich gehalten.

(Ueber Krystalle, welche S und Se in wechselnden Mengen enthalten, siehe im Abschnitt „Isomorphismus": Mischungen isodimorpher Körper.)

P: regulär [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **1**, 160. Herr Rammelsberg (Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 92) citirt Pelletier als Darsteller des Phosphors in Oktaëdern aus ätherischen Oelen. Ich habe nicht ausfindig machen können, auf welche Arbeit sich das Citat bezieht. — [2]) Hittorf, Pogg. Ann. 1865, **126**, 217.

As: hexagonal-rhomboëdrisch [1]), ? — Arsenolamprit [2]).

[1]) Breithaupt, Schweigg. Journ. 1828, **52**, 167. G. Rose, Pogg. Ann. 1849, **77**, 143; 1851, **83**, 126. — [2]) Breithaupt, Char. 1823, 157 (Arsenglanz). Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 606 (Arsenolamprit).

C: regulär — Diamant [1]), hexagonal — Graphit [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **2**, 189 bis 212. — [2]) Haidinger, Handb. best. Min., 2. Ausg. 1850, 513. — Kenngott, Wien. Akad. Sitzber. 1854,

13, 471. Sjögren, Öfvers. Vet. Akad. Förh., Stockholm 1884, Nr. 4, 29 bis 53. Nach Herrn A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1855, 96, 110, ist Graphit monoklin. Herrn Fletcher's Cliftonit (Min. Mag. 1887, 7, 121) aus dem Meteoreisen von Penkarring Rock und von Cosby's Creek ist wahrscheinlich eine Pseudomorphose von Graphit nach Diamant. Vergl. A. Brezina, Ann. d. k. k. naturhist. Hofmuseums, 1889, 4, 102 bis 106.

Sn: tetragonal [1]), regulär (?) [2]), rhombisch [3]). Eine nicht näher bestimmte Krystallgestalt nimmt das Zinn bei sehr niedriger Temperatur an [4]), bezw. beim Uebergang aus dem geschmolzenen in den krystallinischen Zustand [5]).

[1]) Miller, Philos. Mag. 1843 [3], 22, 263. Pogg. Ann. 1843, 58, 660. — [2]) Frankenheim, Pogg. Ann. 1837, 40, 456. Diese Modification ist wahrscheinlich identisch mit der tetragonalen, wie auch Herr Rammelsberg, Ber. chem. Gesellsch., Berlin 1870, 3, 725, meint. — [3]) Ch. O. Trechmann, Min. Mag. Gr. Br. and Irel. 1879, 186. von Foullon, Verh. k. k. geol. Reichsanst., Wien 1881, 237. — [4]) Fritzsche, Ber. chem. Gesellsch., Berlin 1869, 2, 112 und 540; ausführlicher Mém. Akad. St. Petersb. 1870 [7], 15, Nr. 5. O. Erdmann, Journ. f. pr. Chem. 1851, 52, 428 (Umwandlung durch Erschütterung). Rammelsberg, Ber. chem. Gesellsch., Berlin 1870, 3, 724. Kryst.-phys. Chem. 1881, 1, 146. Schertel, Journ. f. pr. Chem. 1879 [2], 19, 322. — [5]) P. Lewald, Dingl. Journ. 1870, 196, 369.

Zn: hexagonal [1]), tetragonal (?) [2]), rhombisch (?) [3]), regulär (?) [4]).

[1]) Nöggerath, Pogg. Ann. 1836, 39, 323. G. Rose, Berl. akad. Abh. 1849, 95. — [2]) Berzelius, Lehrb. d. Chem., 5. Aufl. 1856, 2, 640. Berthier, Traité des éssais par voie sêche 1834, 2, 563. — [3]) Laurent, Ann. chim. phys. 1835, 60, 333. — [4]) G. Rose, Pogg. Ann. 1859, 107, 448. Die von Nicklès Ann. chim. phys. 1848 [3], 22, 37 als Pentagondodekaëder beschriebenen Gestalten sind nach G. Rose, Pogg. Ann. 1852, 85, 293, nichts Anderes als polyëdrische Absonderungen ohne Symmetrie. Das reguläre. in gestrickten Aggregaten vorkommende Zink ist übrigens mit Kupfer verunreinigt.

Fe: regulär — meteorisch [1]) und als Stabeisen [2]), hexagonal-rhomboëdrisch [3]), oder rhombisch oder tetragonal [4]) im Spiegeleisen.

[1]) Haidinger, Pogg. Ann. 1847, 72, 580. — [2]) J. N. v. Fuchs, Gesammelte Schriften, München 1856, 255 ff. (urspr. Abh. Bayr. Akad. 2. Classe, 7, 1. Abthl. 1852; Dingl. Journ. 124, 346). — [3]) J. N. v. Fuchs, l. c. — [4]) Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, 1, 193.

Ir: regulär [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Breithaupt, Schweigg. Journ. 1833, 69, 1. Jeremejew, Verh. russ. min. Gesellsch. 1879 [2], 14, 155. Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 436. Künstlich erhielt reguläre Krystalle H. Debray, Compt. rend. 1882, 95, 878. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1833, 29, 452; ebend. 1841, 54, 537. Nach C. C. Leonhard, Handb. d. Orykt., 2. Aufl. 1826, 704, soll schon Graf Bournon, Catal. d. l. coll. min. du Roy, Paris 1817, 200, sechsseitiger Säulen des Iridiums Erwähnung gethan haben. Das betreffende Werk war mir nicht zugänglich.

Pd: regulär [1]), hexagonal [2]), tetragonal (?) [3]).

[1]) Mohs, Anfangsgr. 1839, 2, 490. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1842, 55, 329. — [3]) Leonhard, Handb. d. Orykt., 2. Aufl. 1826, 703. Als Beobachter wird Sowerby (in Thomson's Ann. of philos. 1820, 16, 233) bezeichnet, doch hat schon G. Rose, l. c. Anm. hervorgehoben, dass an der betreffenden Stelle der englischen Zeitschrift sich nichts über Palladium findet. Mir war der Band nicht zugänglich.

H. Sainte-Claire Deville und Debray (Ann. des mines 1859 [5], 16, 12; auch Ann. chim. phys. 1859 [3], 56, 395) stellten das Osmium in kleinen, anscheinend die reguläre Combination {110}, {100} zeigenden Krystallen dar. In einer späteren Mittheilung, Compt. rend. 1876, 82, 1076,

geben dieselben Verfasser an, Krystallskelette erhalten zu haben, die entweder Würfel oder Rhomboëder sind. Liegt hier Dimorphismus vor? Auf anderem Wege erhielt endlich H. Debray, Compt. rend. 1882, **95**, 878, wiederum reguläre Krystalle.

Es sei hier noch erwähnt, dass Herr M. Carey Lea mehrere allotropische Modificationen des Silbers, von denen eine löslich, eine andere goldfarben ist, beschreibt (Amer. Journ. sc. [3] 1889, **37**, 477; 1891, **41**, 179 und 259). — Ob auch krystallographische Unterschiede bestehen, habe ich aus den betreffenden Abhandlungen nicht ersehen.

Haloidverbindungen:

SbJ_3: hexagonal (roth), rhombisch (gelb), monoklin [1]).

[1]) J. P. Cooke, Proc. Am. Acad. of Arts and Sc. 1877, **13**, 72 bis 114. Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 634; Compt. rend. 1882, **94**, 64. Bei 114^0 geht das rhombische in das hexagonale über. Die hexagonale Abänderung hatte zuerst Nicklès, Compt. rend. 1859, **48**, 839, beschrieben, wenn auch unrichtig gedeutet.

NH_4Cl: α-regulär-plagiëdrisch [1]), β-regulär [2]).

[1]) Tschermak, Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1882, **4**, 531. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 321 und Molek.-Phys. **1**, 791, 1888.

NH_4Br: α-regulär [1]), β-regulär [2]).

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 321. — [2]) Ibid.

NH_4J: α-regulär [1]), β-regulär [2]).

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 321. — [2]) Ibid.

AgJ: hexagonal-hemimorph — Jodargyrit (Jodit) [1]), regulär [2]).

[1]) Des-Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1854 [3], **40**, 85. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 492.

HgJ_2: tetragonal (roth) [1]), rhombisch (gelb) [2]).

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1833, **28**, 116. — [2]) Ebenda. — Frankenheim, Journ. f. pr. Chem. 1839, **16**, 4, hält diese Abänderung für monoklin, wofür aber Beweise nicht vorliegen.

$MnCl_2 . 4H_2O$: α-monoklin [1]), β-monoklin [2]).

[1]) Rammelsberg, Krystallogr. Chem. 1855, 45. — [2]) de Marignac, Ann. des Mines 1857 [5], **12**, 5.

$(NH_4)_2SiFl_6$: regulär [1]), hexagonal [2]).

[1]) de Marignac, Ann. d. Mines 1857 [5], **12**, 18. — [2]) Derselbe, Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 301. Ob Herrn A. Scacchi's Kryptohalit (vergl. Contrib. miner. p. serv. alla storia dell' incend. vesuv. Mem. Accad. Nap. 1874, **6**, Sonderabdr. 37; Spellatore del Vesuvio 1887, Catalogo dei min. vesuv., Sonderabdr. 7; Catal. dei min. ecc. vesuv., Atti Istit. d'incoraggiamento 1889 [4], **1**, Sonderabdr. 8) der regulären oder hexagonalen Modification entspricht, ist nicht ersichtlich.

Na_2BeFl_4: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) de Marignac, Arch. sc. phys. et nat. Genève 1873, **46**, 196.

$K_2SnFl_6 . H_2O$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Marignac, Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 230.

$NaCaAlFl_6 . H_2O$: α-monoklin — Pachnolith [1]), β-monoklin — Thomsenolith [2]).

[1]) Knop, Ann. Chem. Pharm. 1863, **127**, 61. Hillebrand, Am. Journ. sc. 1883 [3], **26**, 271. — [2]) J. D. Dana, Min. 1869, 129. Wöhler, Gött. Nachr. 1875, 609. Der erste Hinweis auf die Dimorphie dieser Verbindung rührt von Herrn C. Klein her. Vergl. N. Jahrb. f. Min. 1877, 808.

Sulfide, Arsenide und Sulfosalze.

ZnS: regulär tetraëdrisch hemiëdrisch — Sphalerit (Zinkblende)[1]; hexagonal hemimorph — Wurtzit[2], Spiauterit[3]; hexagonal-rhomboëdrisch[4].

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 3, 64. — [2]) Friedel, Compt. rend. 1861, 52, 983. — [3]) Breithaupt, B. H. Ztg. 1862, 21, 98; 1866, 25, 193. — [4]) Hautefeuille, Compt. rend. 1881, 93, 774.

Cu_2S: rhombisch — Chalkosin (Kupferglanz)[1], regulär[2].

[1]) Mohs, Grundriss 1824, 2, 564. Unter dem Namen Cupreïn unterschied Breithaupt (B. H. Ztg. 1863, 22, 35) eine angeblich hexagonal krystallisirende Abänderung des Cu_2S. Dies dürfte jedoch auf einem Versehen und auf Verwechselung mit den oft einen hexagonalen Habitus zeigenden Krystallen des Chalkosins beruhen. — [2]) Mitscherlich cit. bei G. Rose, Element. der Krystallogr. 1833, 156 und Pogg. Ann. 1833, 28, 431. — Als Harrisit hatten Herr Shepard, Am. Journ. Sc. 1857 [2], 22, 256 und Herr Pratt, ibid. 1857, 23, 409 ein regulär krystallisirtes Cu_2S beschrieben, welches nach Herrn Genth (ibid. 1862 [2], 33, 194) indessen eine Pseudomorphose nach PbS ist.

Der mehrfach angenommene Dimorphismus des Ag_2S (regulär — Argentit, rhombisch — Akanthit) dürfte auf Grund des Nachweises von Herrn J. Krenner, dass im sogenannten Akanthit verzerrte reguläre Gestalten einen rhombischen Habitus bedingen (Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1888, 14, 388), gegenwärtig aufzugeben sein. Auch eine solche gewichtige Autorität, wie M. Websky (mündl. Mitth.), erkannte diesen vermeintlichen Dimorphismus nicht an. Herr O. Lehmann (Molek.-Phys. 1, 169, 1888), bezeichnet den Akanthit als „asymmetrisch" und citirt dabei eine Arbeit von Hittorf, Pogg. Ann. 1851, 84, 1. In dieser Arbeit finde ich aber nirgends den Akanthit erwähnt, ebenso wenig wie ein „asymmetrisches" Silbersulfid. Dass es indessen zwei Abänderungen von Ag_2S (wie auch von Ag_2Se, Cu_2S und Cu_2Se) giebt, wiesen die Herren Bellati und Lussana (Atti R. Istit. Ven. 1889 [6], 7 — mir aus einem Referat in Zeitschr. phys. Chem. 1890, 5, 282 bekannt) nach, durch Beobachtung der Umwandlungswärmen. Die Herren Fouqué u. Michel-Lévy (Synthèse des Minéraux etc. 1882, 315) erwähnen Herrn Margottet als Darsteller des künstlichen Argentits. Die betreffende Arbeit habe ich nicht finden können; jedenfalls ist das Citat, wie es leider im genannten Werke häufig der Fall ist, unrichtig.

HgS: hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch — Cinnabarit (Zinnober)[1], regulär-tetraëdrisch — α-Metacinnabarit (G. E. Moore)[2], hexagonal-rhomboëdrisch-hemimorph — β-Metacinnabarit[3].

[1]) Haüy, Traité 1801, 3, 437. — [2]) Penfield, Am. Journ. sc. 1885 [3], 29, 449. A. Schrauf, Jahrb. geol. Reichsanst. Wien, 1891, 41, 349 ff. (1892). Es ist zwar wohl ein Zufall, jedoch ein merkwürdiger, dass Romé de l'Isle 1783, 3, 154 den Cinnabarit für tetraëdrisch hält. Namentlich erwähnt er (p. 155, Anm. 6) künstlicher, von Pelletier dargestellter Krystalle „en tetraèdres simples bien déterminés". Auch auf den meist vorzüglich ausgeführten Tafeln sieht man unverkennbare Tetraëder zum Theil combinirt mit einem Triakistetraëder (Taf. 1, Fig. 1 u. 36). Interessant ist auch die Aeusserung von Frankenheim, Journ. f. pr. Chem. 1851, 54, 468. „HgS, β, mineralischer Moor, schwarzes Pulver, gilt zwar als amorph, aber mit Unrecht, da es nur als ein Pulver vorkommt, in welchem die Individuen nicht mehr wahrgenommen werden können etc." — [3]) Melville, Amer. Journ. sc. 1890 [3], 40, 291.

FeS_2: regulär pentagonal-hemiëdrisch — Pyrit[1], rhombisch — Markasit[2].

[1]) Vannoccio Biringuccio 1540. — [2]) „Pyrite martiale lamelleuse et en crêtes de coq." Romé de l'Isle, 1783, 3, 252. „Macles piriteuses", ibid. 257. Haüy, Traité 1801, 4, 89. L.-P. Dejussieu, Journ. des Mines 1811, 30, 241.

$(Co, Fe)(S, As)_2$: regulär pentagonal-hemiëdrisch — Kobaltin (Kobaltglanz, Glanzkobalt) [1]), rhombisch — Glaukodot (Kobaltarsenkies) [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 3, 129 „mine de cobalt arsenicosulfureuse". — [2]) Breithaupt, Pogg. Ann. 1849, 77, 127.

$(Co, Ni, Fe)As_2$: regulär — Smaltin (Speiskobalt) [1]), rhombisch — Spathiopyrit [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 3, 123 „mine de cobalt arsenicale". — [2]) F. Sandberger, N. Jahrb. Min. 1868, 410; 1873, 59.

$(Ni, Co, Fe)As_2$: regulär — Chloanthit [1]), rhombisch — Rammelsbergit (Weissnickelkies) [2]).

[1]) Breithaupt, Pogg. Ann. 1845, 64, 184. — [2]) Ibid. beruft sich B. auf frühere Mittheilungen, jedoch ohne Quellenangabe. Auch für den Chloanthit dürfte eine ältere Quelle vorhanden sein, die zu ermitteln mir indessen nicht geglückt ist.

$(Ni, Fe)(As, S, Sb)_2$: regulär — Korynit [1]), rhombisch — Wolfachit [2]).

[1]) v. Zepharovich, Sitzungsb. Wien. Akad. 1865, 51, Abth. 1, 117. — [2]) F. Sandberger, N. Jahrb. Min. 1869, 313.

Ob Sylvanit (monoklin) und Krennerit (rhombisch) thatsächlich Modificationen einer und derselben Verbindung $(Au, Ag)Te_2$ sind, wie Herr Groth (Tabell. Uebers. etc. 3. Aufl. 1889, 24) sie deuten will, ist nicht sicher.

$5(Pb, Ag_2)S.2Sb_2S_3$: monoklin — Freieslebenit [1]), rhombisch — Diaphorit [2]).

[1]) Miller (Brooke u. Miller) Intr. Min. 1852, 208. Bis dahin wurde der Freieslebenit für rhombisch gehalten. Vergl. Lévy, Descr. Coll. Heuland 1837, 2, 367 und Taf. 50, Fig. 1 bis 4 „Argent sulfuré antimonifère et cuprifère". Romé de l'Isle, 1783, 3, 54 „Mine d'argent grise antimoniale". — [2]) v. Zepharovich, Sitzungsber. Wien. Akad. 1871, 63, Abth. 1, 130.

Ag_3SbS_3: hexagonal-rhomboëdrisch-hemimorph — Pyrargyrit (Antimonsilberblende, dunkles Rothgiltigerz) [1]), monoklin — Pyrostilpnit (Feuerblende) [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 3, 447 bis 460. Haüy, Traité 1801, 3, 402 bis 416. Max Schuster, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 117. H. A. Miers, ibid. 1889, 15, 129. — [2]) Lüdecke, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 570. Falls eine reine Arsenfeuerblende erwiesen werden sollte, würde auch die Verbindung Ag_3AsS_3, deren hexagonale Modification als Proustit (lichtes Rothgiltigerz) bekannt ist, dimorph sein.

$3Cu_2S.As_2S_5$: rhombisch — Enargit [1]), monoklin — Luzonit (Clarit) [2]).

[1]) Breithaupt, Pogg. Ann. 1850, 80, 383 — [2]) Weisbach, Tschermak's Min. Mitth. 1874, 4, 257. Sandberger, N. Jahrb. Min. 1874, 960; 1875, 382.

Oxyde:

HJO_3: α-rhombisch [1]), β-rhombisch-sphenoïdisch [2]).

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 1853, 90, 12. Marignac, Ann. des mines 1857 [5], 12, 66. — [2]) Schabus, Best. d. Krystallgest., Wien 1855, 34. Marignac, Ann. des mines 1856 [5], 9, 32 und ibid. 1857 [5], 12, 66. Schabus giebt der Säure irrthümlich die Formel des Anhydrids.

TeO_2: tetragonal [1]), rhombisch [2]) — Tellurit.

[1]) Dan. Klein u. Morel, Compt. rend. 1884, 99, 540. K. Vrba, Zeitschr. f. Kryst. 1891, 19, 1 ff. — [2]) Dan. Klein u. Morel, Compt. rend. 1885, 100, 1141. J. Krenner, Természetrajzi Füsetek 1886, 10, 81 u. 106, referirt in Zeitschr. f. Kryst. 1888, 13, 69. A. Brezina, Ann. d. k. k. natur-

hist. Hofmuseums 1886, **1**, 135. Herr O. Lehmann (Molekular-Physik 1888, **1**, 590) führt irrthümlich reguläre und rhombische Krystalle an; ibid. S. 701 ist die Angabe dagegen richtig. Auch Herr Brezina vermuthet, dass die oktaëderähnliche Modification regulär sei. Nach Herrn Vrba's Untersuchungen dürfte das tetragonale System sicher gestellt sein. Die aus Schmelzfluss entstehenden Krystalle sind nach den Herren Klein und Morel rhombisch; nach Herrn Vrba zeigen sie schiefe Auslöschungen. Das Tellurdioxyd würde hiernach tri- oder tetramorph sein. Herr Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 70) spricht auch von „isotropen" und „regulären", zum Theil flächenreichen Krystallen.

As_2O_3: regulär — Arsenit [1]), monoklin — Claudetit [2]).

1) Romé de l'Isle, 1783, **1**, 250 ff. — 2) Wöhler, Pogg. Ann. 1832, **26**, 177. Wöhler und Mitscherlich betrachteten diese zweite Modification als rhombisch, wofür sie auch von späteren Beobachtern angesehen wurde, bis Herr Des Cloizeaux den Beweis erbrachte, dass sie monoklin sei (Compt. rend. 1887, **105**, 96 und Bull. soc. franç. de Min. 1887, **10**, 303). Diese Beobachtung wurde alsdann auch von Herrn Alex. Schmidt bestätigt. Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 575.

Sb_2O_3: regulär — Senarmontit [1]), rhombisch — Valentinit [2]).

1) H. Rose (v. Bonsdorff u. Mitscherlich), Pogg. Ann. 1829, **15**, 453; Wöhler, ibid. 1832, **26**, 180, Anm. De Senarmont, Ann. chim. phys. 1851 [3], **31**, 304. — 2) Mohs, Grundriss 1822, **1**, 542; **2**, 168. Spätere Untersuchungen haben sowohl für den Senarmontit (vergl. Er. Mallard, Ann. des mines 1876 [7], **10**, 108. Grosse-Bohle, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 222. Prendel, Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1889, **11**, 7 ff.) als auch für den Arsenit (Grosse-Bohle, l. c., S. 233) eine pseudoreguläre Symmetrie angenommen und deuteten die oktaëdrischen Krystalle als complicirte Zwillinge, gebildet aus Theilkrystallen niederer (trikliner, monokliner oder rhombischer) Symmetrie.

SiO_2: hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch — Quarz [1]), hexagonal (holoëdrisch?) — α-Tridymit [2]), rhombisch — β-Tridymit [3]), regulär — α-Cristobalit [4]), tetragonal — β-Cristobalit [5]).

1) Steno, 1669. Haüy, Traité 1801, **2**, 59, 406 ff. — 2) G. vom Rath, Pogg. Ann. 1868, **133**, 507; **135**, 437; 1869, **138**, 550. — 3) v. Lasaulx, (Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 253) und Schuster (Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1878, **1**, 71) haben den β-Tridymit für triklin angesehen. Merian, N. Jahrb. Min. 1884, **1**, 193. Zu dem Tridymit dürfte auch der Asmanit des Herrn Maskelyne (Phil. trans. R. soc. 1871, **161**, 361) zuzurechnen sein. Herr Groth (Tabell. Uebers. etc. 3. Aufl., 1889, 37) betrachtet die hexagonale Modification des Tridymits als identisch mit Quarz, die optisch zweiaxige als rhombisch, entsprechend dem rhombischen Titansäureanhydrid (Brookit) und giebt den Messungen und Deutungen des Herrn Maskelyne (Asmanit) den Vorzug vor denen anderer Beobachter (v. Lasaulx, Schuster). Die Richtigkeit dieser letzteren Ansicht hat Herr Mallard überzeugend nachgewiesen, dagegen ebenso unzweifelhaft gezeigt, dass α-Tridymit und Quarz durchaus verschiedene Körper sind (Bull. Soc. fr. de minéral. 1890, **13**, 161 ff.). — 4) G. vom Rath, N. Jahrb. Min. 1887, **1**, 198. M. Bauer, ibid. 199. — 5) Herr Mallard (Bull. Soc. fr. de minéral. 1890, **13**, 172) hat die Selbständigkeit und die Dimorphie dieser neuen Modification des Kieselsäureanhydrides bewiesen. Herrn Arch. Scacchi's „Granulin" bedarf einer eingehenderen Untersuchung. Die „neuen Arten der Kieselsäure", über welche die Herren Michel-Lévy und Munier-Chalmas in Compt. rend. 1890, **110**, 649 berichteten, sind noch nicht genügend charakterisirt. — Der Melanophlogit, dessen Zusammensetzung nicht genau bekannt ist, vielleicht $x SiO_2 . y SiS_2$ (vgl. A. Streng, N. Jahrb. Min. 1891, **2**, 211) soll ausser einer regulären Modification (v. Lasaulx, N. Jahrb. Min. 1876, 250), eine tetragonale (Mallard, Bull. soc. fr. de Minér. 1890, **13**, 180) und eine hexagonale (G. Friedel, Bull. soc. fr. de Minér. 1890, **13**, 368) besitzen.

SnO_2: tetragonal — Kassiterit (Zinnstein)[1], hexagonal[2]), rhombisch[3]).

[1]) Lhermina, nach Romé de l'Isle, 1783, 3, 592. — [2]) Michel-Lévy und Bourgeois, Compt. rend. 1882, 94, 1365. — [3]) Daubrée, Compt. rend. 1849, 29, 227; 1854, 39, 153; soll isomorph dem Brookit sein. Herr Wunder (Journ. f. pr. Chem. 1870 [2], 2, 209) will ausserdem noch SnO_2 in einer Perle von Borax und Phosphorsalz in tetragonalen Gestalten des Anatases erhalten haben.

TiO_2: tetragonal — Rutil[1]), tetragonal — Anatas[2]), rhombisch — Brookit (Arkansit)[3]), rhombisch — Edisonit[4]).

[1]) Haüy, Journ. des mines an IV (1796), 3, Nr. XV, 28. — [2]) Haüy, Traité 1801, 3, 129. — [3]) Lévy, Ann. of phil. 1825 [2], 9, 140. Shepard, Amer. Journ. sc. 1846 [2], 2, 250 (Arkansit). — [4]) Des Cloizeaux, Bull. Soc. franç. de Min. 1886, 9, 184. Hidden, Amer. Journ. sc. 1888 [3], 36, 272 („Edisonit"). Herr Hautefeuille erhielt künstlich den Anatas bei 860°, den Brookit bei einer zwischen 860° und 1000° liegenden und den Rutil bei einer noch höheren Temperatur (Ann. chim. phys. 1865 [4], 4, 129). Es ist daher wohl berechtigt, wenn Herr Lehmann (Mol.-Phys. 1888, 1, 215) das Titandioxyd unter den monotropen Körpern aufführt.

ZrO_2: tetragonal[1]), hexagonal[2]).

[1]) A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1861, 114, 625. — [2]) Michel-Lévy u. Bourgeois, Compt. rend. 1882, 94, 812. Auch von ZrO_2 giebt Herr Wunder (Journ. f. pr. Chem. 1870 [2], 2, 211) an, Krystalle erhalten zu haben, die theils tetragonal, dem Anatas entsprechend sind, theils Gestalten zeigen, die, entweder monoklin oder rhombisch, denjenigen des Brookits entsprechen.

MnO_2: rhombisch — α-Polianit[1]), tetragonal — β-Polianit[2]).

[1]) Haidinger, Pogg. Ann. 1828, 14, 204, „Pyrolusit". Breithaupt, ibid. 1844, 61, 187, „Polianit". — [2]) E. S. Dana und S. L. Penfield, Amer. Journ. sc. 1888 [3], 35, 243 und Zeitschr. f. Kryst. 1888, 14, 166.

PbO : tetragonal — roth (Pb_3O_3)[1]), rhombisch — gelb (Pb_6O_6)[2]).

[1]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. 1883, 219, 56. Luedecke, ibid und Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 82. An letzter Stelle soll es, S. 83, statt: „Der Gehalt an Bleioxyd etc." heissen: „. . . an Bleisuperoxyd." — [2]) Mitscherlich, Abh. Berl. Akad. 1840, 11. A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1861, 114, 619. Von manchen Mineralogen wird auch für CuO eine Dimorphie, ja gar eine Trimorphie angenommen: monoklin — Melaconit (Maskelyne, Rep. Brit. Assoc. 1865, 33), triklin — Tenorit (Kalkowsky, Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 279). Mit dem Melaconit dürften die in dem Röstofen der Muldener Hütte vorgekommenen, durch Jentsch (Pogg. Ann. 1859, 107, 647) beschriebenen Krystalle zu vereinigen sein. Ob aber noch eine reguläre Modification des CuO anzunehmen ist (Becquerel, Ann. chim. phys. 1832, 51, 102; Dana, Syst. of Min. 1869, 137), muss dahin gestellt bleiben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Tenorit und Melaconit identisch sind.

Fe_2O_3: hexagonal-rhomboëdrisch — Hämatit, Eisenglanz[1]), regulär — Martit[2]), rhombisch (?) — Rafisiderit[3]).

[1]) Romé de l'Isle, Essai 1772, 359. Die erste Beschreibung rührt von Nic. Steno her. — [2]) Haidinger, Pogg. Ann. 1827, 11, 188. Breithaupt, Schweigg. Journ. 1828, 54, 158. v. Kobell, ibid. 1831, 62, 196. Rammelsberg, Pogg. Ann. 1858, 104, 541 ff. — [3]) Eug. Scacchi, Rendic. Accad. Napoli 1887 (Marzo—Aprile), p. 5 des Sonderabdruckes; Arch. Scacchi, Regione vulc. fluorif. Mem. com. Geol. 1890, 4, p. 33 des Sonderabdruckes. Den Namen „Rafisiderite" schlug der letztgenannte Autor in einer „Il vulcanetto di Puccianello" betitelten Arbeit vor (Atti Acc. Nap. 1888 [2], 3, Nr. VII), welche mir leider nicht zugegangen ist.

$P_2SiO_7 (=P_2O_5 . SiO_2)$: α-hexagonal, β-hexagonal, regulär, monoklin[1]).

[1]) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. 1883, 96, 1052; 1884, 99, 789. Die vier Modificationen entstehen beziehungsweise bei 300°, 360°, 700 bis 800°, 800 bis 1000°.

Oxychloride:

$PbCu(OH)_2Cl_2$: regulär — Percylith [1]), tetragonal [2]).

[1]) Brooke, Philos. Mag. 1850 [3], 36, 131. — [2]) Ch. Friedel, Bull. soc. fr. de Minér. 1892, 15, 96.

$3[PbCu(OH)_2Cl_2].AgCl$: regulär — α-Boleït [1]), tetragonal — β-Boleït [2]).

[1]) u. [2]) Er. Mallard et Cumenge, Bull. soc. fr. de Min. 1891, 14, 283.

Sauerstoffsalze:

$NaClO_3$: regulär-tetartoëdrisch [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Marbach, Pogg. Ann. 1854, 91, 482; 1855, 94, 412; 1856, 99, 451. Rammelsberg, ibid. 1853, 90, 15. — [2]) Mallard, Bull. soc. min. de Fr. 1884, 7, 349.

$NaBrO_3$: regulär-tetartoëdrisch [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Marbach, vergl. bei $NaClO_3$. Rammelsberg, Pogg. Ann. 1841, 52, 85. — [2]) Mallard, Bull. soc. min. de Fr. 1884, 7, 352.

$AgClO_3$: regulär [1]), tetragonal [2]).

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 383. — [2]) Wächter, Journ. f. pr. Chem. 1843, 30, 331. Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat. Genève 1855, 14, 1ère part. 256.

$Pb_2Cl_2O_9 . 2H_2O$: α-monoklin, β-monoklin [1]), rhombisch [2]).

[1]) Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat. Genève 1855, 14, 1ère part. 263 bis 267. — [2]) Rammelsberg, Krystall.-phys. Chem. 1881, 1, 318.

HKJ_2O_6: α-monoklin [1]), rhombisch [2]), β-monoklin [3]).

[1]) Rammelsberg, Kryst. Chem. 1855, 145, irrthümlich als KJ_2O_{11} angegeben und später (Suppl. 1857, 67) zu $2KJ_2O_{11} . 3HO$ umgestaltet. Schabus, Best. d. Krystallgest., Wien 1855, 94. — [2]) Schabus, ibid. 36. — [3]) Marignac, Ann. des mines 1856 [5], 9, 35.

$LiNO_3$: hexagonal-rhomboëdrisch [1]), rhombisch [2]), regulär [3]).

[1]) Des Cloizeaux, Ann. d. mines 1857 [5], 11, 305. — [2]) Kremers, Pogg. Ann. 1854, 92, 520. — [3]) Frankenheim, ibid. 1854, 93, 23.

NH_4NO_3: α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]), hexagonal-rhomboëdrisch [3]), regulär [4]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 1, 358. Frankenheim, Pogg. Ann. 1854, 93, 17. — [2]), [3]) u. [4]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 106 u. 460. Die rhomboëdrische Modification hält Herr Lehmann für vielleicht tetragonal (l. c., p. 460 und Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 323).

KNO_3: rhombisch — Salpeter [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Domenico Guglielmini 1702. Romé de l'Isle, 1783, 1, 351. — [2]) Frankenheim, Pogg. Ann. 1837, 40, 447. Ueber Umwandlung vergl. E. Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1882, 5, 226.

$AgNO_3$: rhombisch [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1824, 23, 162. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 110; 1885, 10, 323 (hemimorph).

$Pb(NO_3)_2$: regulär-tetartoëdrisch [1]), monoklin [2]).

[1]) L. Wulff, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 126. — [2]) J. Morel, Bull. Soc. franç. de minér. 1886, 9, 298; eingehender ibid. 1890, 13, 337.

$Cu_2(OH)_3NO_3$: rhombisch — Gerhardtit [1]), monoklin [2]).

[1]) Wells u. Penfield, Amer. Journ. sc. 1885 [3], 30, 50. L. Bourgeois, Bull. soc. franç. de minér. 1890, 13, 66 ff. (künstlich). L. Michel, ibid. 1890, 13, 139 (künstlich). — [2]) Wells u. Penfield, l. c. (künstlich).

K_2SO_4: rhombisch [1]), hexagonal [2]).

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1830, 18, 168. — [2]) Mitscherlich, ibid. 1843, 58, 468. Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1882, 5, 219. Herr Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, 8, 40) bezweifelt die Existenz der hexagonalen Modification.

$HKSO_4$: rhombisch [1]), monoklin [2]) — Misenit (?).

[1]) Marignac, Mém. Soc. phys. hist. nat., Genève 1855, 14, 1ère part. 229; auch Ann. des mines 1855 [5], 9, 6. — [2]) Wyrouboff, Bull. soc. minér. de Fr. 1884, 7, 5. Verfasser meint, der Misenit könnte dieser monoklinen Modification entsprechen. Auch Herr Groth (Tab. Uebers. etc., 3. Aufl. 1889, 58) schliesst sich dieser Ansicht an.

$LiNH_4.SO_4$: α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]).

[1]) u. [2]) A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli 1868, 3, Sonderabzug p. 78 bis 80. Wyrouboff, Bull. soc. minér. de Fr. 1880, 3, 199 und ibid. 1882, 5, 36 und 38.

Neuerdings glaubte Herr Lacroix (Compt. rend. 1889, 108, 1126), eine zweite monokline Modification des $BaSO_4$ gefunden zu haben — die rhombische, den Baryt, kannte schon Romé de l'Isle (1783, 1, 577 bis 623) — und benannte sie Michel-Lévyt. Herr E. S. Dana hat indessen nachgewiesen, dass dieses vermeintlich neue Mineral Baryt sei (vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1890, 17, 393). Zu demselben Ergebniss gelangte auch Herr M. Bauer, N. Jahrb. Min. 1891, 1, 250. Im Jahre 1877 gab Herr O. Lehmann an (Zeitschr. f. Kryst. 1, 490), dass beim Verdampfen der Lösung von $BaSO_4$ in Schwefelsäure sich zunächst Krystalle der gewöhnlichen rhombischen Gestalt bilden, dann, „beim allmählichen Wasseranziehen der Lösung" — tetragonale Krystalle. Sind letztere ebenfalls $BaSO_4$? — Nach Herrn Vernadsky giebt es indessen doch eine zweite und zwar ebenfalls rhombische Modification sowohl von $BaSO_4$ als auch von $SrSO_4$, welche bei 1200° aus dem Schwerspath bezw. Cölestin entsteht (Gelehrt. Anz. Univ. Moskau, naturwiss. Abth. 1891, Heft 9, Sonderabdr. Russisch). Die vermeintliche Dimorphie des $PbSO_4$ ist mehr als zweifelhaft. Die von Breithaupt (B. H. Ztg. 1865, 24, 320 und 1866, 25, 194) aufgestellte monokline Abänderung „Sardinian" dürfte nichts Anderes, als ein falsch gedeuteter Anglesit sein.

$(NH_4)_2SeO_4$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) v. Lang, Sitzungsber. Wien. Akad. 1862, 45, Abth. 2, 109. — [2]) Topsöe, ibid. 1872, 66, Abth. 2, 14. Herr Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, 8, 36) leugnet diese Dimorphie, da er immer nur monokline Krystalle erhalten hat.

K_2CrO_4: rhombisch [1]) — Tarapacait [2]), hexagonal [3]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1823, 22, 120. Mitscherlich, Pogg. Ann. 1830, 18, 168. — [2]) Raimondi, Minéraux du Pérou, Paris 1878, 270, 274 bis 278. — [3]) Erhalten aus einer Lösung von Natriumcarbonat: Des Cloizeaux nach de Senarmont, Ann. des mines 1858 [5], 14, 347. Spätere Beobachter, wie Herr Wyrouboff und Herr Baumhauer, erwähnen die hexagonale Modification nicht. Nach Herrn Retgers (Zeitschr. f. phys. Chemie 1891, 8, 40) liegt keine Dimorphie vor. Das hexagonale Salz hält er für $K_3Na(CrO_4)_2$. Nach Herrn Haushofer (Mikrosk. Reactionen, Braunschweig 1885, 29) hat $PbCrO_4$ ausser der monoklinen noch eine rhombische Modification. Von Einigen wird $FeWO_4$ als dimorph betrachtet: monoklin — Ferberit, Wolframit; tetragonal — Reinit. Es dürfte indessen der Reinit (vergl. K. v. Fritsch, Zeitschr. ges. Naturw. 1878 [3], 3, 864. Lüdecke, N. Jahrb. Min. 1879, 286) als eine Pseudomorphose nach Scheelit ($CaWO_4$) aufzufassen sein, wie es Websky (mündl. Mitth.) that und auch Herr E. S. Dana (3d Append. to the 5th edit. of Dana's Miner. 1882, 102) vermuthet.

$Rb_2Cr_2O_7$: triklin [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1881, 4, 120.

$Rb_2Cr_3O_{10}$: rhombisch [1]), hexagonal [2]).

[1]) u. [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1881, 4, 120.

$(NH_4)_2Cr_3O_{10}$: rhombisch [1]), hexagonal [2]).

[1]) u. [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1880, 3, 136.

$MnSO_4 . 4 H_2O$: monoklin [1]), rhombisch [2]).

[1]) de Senarmont, Rammelsberg's Kryst. Chem. Suppl. 1857, 40. Marignac, Mém soc. phys. hist. nat., Genève 1855, 14, 1ère part. 234. — [2]) Rammelsberg, Kryst. Chem. 1855, 92.

$FeSO_4 . 4 H_2O$: monoklin [1]), rhombisch [2]).

[1]) Marignac, Ann. des mines 1856 [5], 9, 11. — [2]) Rammelsberg, Kryst. Chem. 1855, 92.

$MgSO_4 . 6 H_2O$: monoklin [1]), tetragonal [2]).

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1827, 11, 327. Derselbe, Lehrb. d. Chem. 1847, 4. Aufl., 2, 152. Loewel, Ann. chim. phys. 1855 [3], 43, 405. Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat., Genève 1855, 14, 1ère part. 237. — [2]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1828, 12, 144. Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. 1869 [4], 18, 260. Herr E. Wiedemann (Wied. Ann. 1882, 17, 561) vermuthet noch eine von der monoklinen abweichende Modification. Ist es vielleicht die tetragonale, welche nach Herrn Lecoq de Boisbaudran für ihre Entstehung einer grösseren Concentration der Lösung bedarf?

$ZnSO_4 . 6 H_2O$: monoklin [1]), tetragonal [2]).

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1827, 11, 327. Derselbe, Lehrbuch d. Chem. 1847, 4. Aufl., 2, 406. Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat. 1855, 14, 1ère part. 244. Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. 1869 [4], 18, 263. — [2]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1828, 12, 144. Lecoq de Boisbaudran, l. c.

$NiSO_4 . 6 H_2O$: tetragonal [1]), monoklin [2]).

[1]) Mitscherlich (Pogg. Ann. 1828, 12, 144) hatte dieses Salz analysirt, doch $7 H_2O$ darin angenommen („etwas weniger"). Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat., Genève 1855, 14, 1ère part. 239 bis 242. Verfasser führt an, dass Mitscherlich ursprünglich nicht von einer Dimorphie des Salzes mit „$7 H_2O$" gesprochen habe, sondern sich offenbar erst später durch die Deutung, welche von anderen Seiten seinen Worten gegeben wurde, zu dieser Ansicht hinreissen liess. Denn in seinem Lehrb. d. Chem. bezeichnet er das Salz mit $7 H_2O$ als dimorph. Mir liegt nur die 4. Aufl. des genannten Werkes vor, vom Jahre 1847. Darin betrachtet Mitscherlich das tetragonale Salz ganz richtig als mit $6 H_2O$ krystallisirend, 2, 400. Herr Marignac hat offenbar im Jahre 1855 diese Auflage von 1847 noch nicht gekannt. Krystallographische Angaben bei Brooke, Ann. of philos. 1823, 22, 437. Mitscherlich, l. c. Haidinger, Pogg. Ann. 1826, 6, 191. — [2]) Marignac, l. c., 243; vergl. auch Mitscherlich, Pogg. Ann. 1827, 11, 327. Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1868 [2], 9, 191; Ann. chim. phys. 1869 [4], 18, 267. Herr Lecoq de Boisbaudran äussert in Compt. rend. 1868, 66, 497, Anm. 1 und Bull. soc. chim. 1868 [2], 9, 192, Anm. 1 Herrn Rammelsberg gegenüber, der das monokline Salz anführt (Kryst. Chem. 1855, 101), dass derselbe den richtigen Grad der Hydration nicht gekannt habe und deutet somit an, dass die Priorität der Auffindung dieses monoklinen Salzes mit $6 H_2O$ ihm selbst zukomme. Er hat dabei nur die Messungen des Herrn Marignac, welche viel früheren Datums sind, als seine eigenen Angaben, übersehen.

$MgSO_4 . 7 H_2O$: rhombisch [1]) — Epsomit [2]), monoklin [3]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1823, 22, 40. — [2]) Mohs, Grundr. 1824, 2, 59. — [3]) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], 8, 6; Ann. chim. phys. 1869 [4], 18, 260. Haidinger (Pogg. Ann. 1826, 6, 191) hat vielleicht das Salz mit $6 H_2O$ in Händen gehabt? (vergl. auch Haidinger, ibid. 1827, 11, 173 ff.). Loewel, Ann. chim. phys. 1855 [3], 43, 408. H. Kopp giebt in Graham-Otto's 2. Aufl., 1863, 1, 2. Abth., 121 noch eine, schon von Herrn Marignac (Ann. des mines 1857 [5], 12, 50) angeführte, rhomboëdrische Modification an, doch dürfte diese sonst nirgends bestätigte Angabe auf einer irrigen Deutung der monoklinen Abänderung beruhen, was auch H. Kopp selbst nachträglich (Ann. Chem. Pharm. 1863, 125, 369) annimmt.

$ZnSO_4 . 7 H_2O$: rhombisch [1]) — Goslarit [2]), monoklin [3]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1823, **22**, 437. — [2]) Mohs, Grundr. 1824, **2**, 57. — [3]) Haidinger, Pogg. Ann. 1826, **6**, 191. Ob Verf. diese Modification oder das oben erwähnte Salz mit $6 H_2O$ vor sich gehabt hat, ist nicht zu ersehen. Vergl. auch Haidinger, ibid. 1827, **11**, 173 ff. Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 5; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 262.

$NiSO_4 . 7 H_2O$: rhombisch [1]) — Morenosit [2]), monoklin [3]).

[1]) Brooke, Ann. of. philos. 1823, **22**, 437. — [2]) D. A. Casares, 1849 (cit. nach Dana, Syst. of Min.). — [3]) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 5; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 267. Wollaston (Ann. of philos. 1818, **11**, 286) giebt auch eine monokline Form eines Nickelsulfates an, ohne dass mit Sicherheit auf diese Verbindung mit $7 H_2O$ und nicht auf diejenige mit $6 H_2O$ geschlossen werden könnte.

$CoSO_4 . 7 H_2O$: monoklin [1]) — Bieberit [2]), rhombisch [3]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1823, **22**, 120. — [2]) Mohs-Zippe, 1839, 624. — [3]) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 5; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 256.

$FeSO_4 . 7 H_2O$: monoklin [1]) — Melanterit [2]), rhombisch [3]) — Tauriscit [4]).

[1]) Wollaston, Ann. of philos. 1818, **11**, 283. Brooke, ibid. 1823, **22**, 120. — [2]) Mohs, Grundr. 1824, **2**, 51. — [3]) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 5; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 255. — [4]) Volger, N. Jahrb. Min. 1855, 152.

$MnSO_4 . 7 H_2O$: rhombisch [1]), monoklin [2]) — Mallardit [3]).

[1]) Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 423. — [2]) Mitscherlich, Lehrb. Chem., 4. Aufl. 1847, **2**, 251. — [3]) Carnot, Bull. soc. min. de France 1879, **2**, 117 und 168. Andere, ältere Angaben für [1]) und [2]) habe ich nicht ausfindig machen können.

$Ce_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) Marignac, Arch. sc. phys. nat. 1848, **8**, 265; Ann. Chem. Pharm. 1848, **68**, 212. Marx, Schweigg. Journ. 1828, **52**, 481. — [2]) Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 437.

$(NH_4)_{10} W_{12} O_{41} . 11 H_2O$: rhombisch [1]), triklin [2]).

[1]) Kerndt, Journ. pr. Chem. 1847, **41**, 190. Schabus, Best. d. Krystallgest., Wien 1855, 38. — [2]) Marignac, Ann. chim. phys. 1863 [3], **69**, 28. Die Dimorphie dieses Salzes erwähnt schon Aug. Laurent, Ann. chim. phys. 1847 [3], **21**, 59. Vergl. auch Marignac, l. c. 24.

$K_2Ca(SO_4)_2 . H_2O$: rhombisch [1]), monoklin — Syngenit [2]), Kaluszit [3]).

[1]) Miller, Quart. Journ. chem. Soc. 1850, **3**, 348. Liebig, Kopp, Jahresb. 1850, 298. — [2]) v. Zepharovich, Wien. Akad. Sitzungsber. 1873, **67**, Abthl. 1, 128. — [3]) Rumpf, Tschermak's Min. Mitthl. 1872, **2**, 117.

$(NH_4)_2 Cr_2O_7 . HgCl_2$: monoklin [1]), rhombisch [2]).

[1]) v. Zepharovich, Wien. Akad. Sitzungsber. 1860, **39**, 17. — [2]) Wyrouboff, Bull. soc. minér. de France 1880, **3**, 145. Vergl. Referat Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 631.

$H_2NaPO_4 . H_2O$: α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]).

[1]) Mitscherlich, Ann. chim. phys. 1821, **19**, 407 ff. — [2]) Derselbe, ibid. und A. Scacchi, Nuovo Cimento 1855, **1**, 174 und Pogg. Ann. 1860, **109**, 369.

$NaH_2AsO_4 . H_2O$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) Mitscherlich, Ann. chim. phys. 1821, **19**, 407 ff. — [2]) Dufet, Bull. soc. min. de France 1887, **10**, 97 bis 99.

$FePO_4 . 2 H_2O$: rhombisch — Strengit [1]), monoklin [2]).

[1]) A. Nies, N. Jahrb. Min. 1877, 8. — [2]) de Schulten, Compt. rend. 1885, **100**, 1522.

$Na_3VO_4 . 10 H_2O$: regulär [1]), hexagonal [2]).

[1]) u. [2]) H. Baker, Journ. chem. soc., London 1885, **47**, 353.

$2 K_3V_5O_{14} . 9 H_2O$: α-monoklin [1]), β-monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **17**, 2.

$H_4Mg_3V_{10}O_{30} . 26 H_2O$: α-triklin [1]), β-triklin [2]).

[1]) u. [2]) Sugiura u. Baker, Journ. chem. soc., London 1879, **35**, 713; Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 250.

$Al_2B_2O_6$: hexagonal-pyramidal-hemiëdrisch — Jeremejewit [1]), rhombisch — Eichwaldit [2]).

[1]) u. [2]) Websky, Berl. Akad. Sitzungsber. 1883, 671 bis 684. Klein, ibid. 1890, 719 bis 726.

$Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$: regulär — α-Boracit [1]), rhombisch — β-Boracit [2]).

[1]) Lasius, „Kubischer Quarz", cit. nach v. Kobell's Gesch. d. Miner. 1864, 424. — [2]) Er. Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 216; 1883, **6**, 122 ff. C. Klein, N. Jahrb. Min. 1884, **1**, 235.

$(NH_4)HCO_3$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) Miller, Pogg. Ann. 1831, **23**, 558, Anm. — [2]) Frankenheim, Pogg. Ann. 1854, **93**, 20. O. Lehmann, Molek.-Phys. 1888, **1**, 591; durch Versehen schlechtweg als „kohlensaures Ammoniak" bezeichnet.

$CaCO_3$: hexagonal-rhomboëdrisch — Calcit (Kalkspath) [1]), rhombisch — Aragonit [2]).

[1]) Erasmus Bartholin, citirt in v. Kobell's Gesch. d. Miner. 1864, 404. — [2]) Haüy, Traité 1801, **4**, 337; vergl. auch Romé de l'Isle, 1783, **1**, 517, „variété de spath calcaire en prismes solitaires et quelquefois croisés, dont les bouts tronqués sont striés du centre à la circonférence". Nach Herrn Wl. Vernadsky (Gelehrt. Anz. Univ. Moskau, naturwiss. Abth. 1891, Heft 9, Sonderabdruck 13. Russisch) ist $SrCO_3$ auch dimorph: der rhombische Strontianit geht bei 700° in eine hexagonale Modification über.

$MgCO_3$: hexagonal-rhomboëdrisch — Magnesit [1]), rhombisch [2]).

[1]) Mohs, Grundriss 1824, **2**, 113. Tschermak, Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1881, **4**, 99 ff. und 538. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1837, **42**, 366.

Alstonit und Barytocalcit gehören nicht hierher. Während ersterer wechselnde Mengen von $CaCO_3$ und $BaCO_3$ zeigt, ist der Barytocalcit eine constante moleculare Verbindung beider Carbonate im Verhältniss 1 : 1. Vergl. A. Becker, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 222.

$Pb_7O(SO_4)_2(CO_3)_4 . 2 H_2O$: monoklin — Leadhillit [1]), hexagonal — Susannit (auch durch Erwärmen des Leadhillits) [2]).

[1]) Haidinger, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1824, **10**, 217. — [2]) Comte de Bournon, Cat. d. l. Coll. du Roy. 1817, 343. Mügge, N. Jahrb. Min. 1884, **1**, 63.

Al_2SiO_5: α-rhombisch — Andalusit [1]), β-rhombisch — Sillimanit [2]), triklin — Cyanit [3]).

[1]) Comte de Bournon, Journ. phys. 1789, 453. — [2]) Des Cloizeaux, Ann. des mines 1859 [5], **16**, 225. Früher wurde der Sillimanit irrthümlich für monoklin, bezw. triklin gehalten. — [3]) Haüy, Traité 1801, **3**, 221, „Disthène". Herr Groth (Tabell. Uebers., 2. Aufl. 1882, 76, 84, 85) sieht nur die beiden ersten Minerale als heteromorph, dagegen den Cyanit als mit ihnen chemisch isomer an. Ueber Umwandlung von Cyanit in Sillimanit vergl. Wl. Vernadsky, Bull. soc. fr. de Minér. 1889, **12**, 454. — In Betreff der bisher für dimorph angesehenen Verbindung $H_2Ca_4(Al, Fe)_6Si_6O_{26}$: rhombisch — Zoisit (Brooke, Ann. of philos. 1823, **21** = [2], **5**, 383), monoklin — Epidot (Weiss, Berl. Akad. Abh. 1818 — 1819) hat Herr Hintze (Handb. Min. **2**, 199, 1890) überzeugend dargethan, dass hier eine Dimorphie nicht vorliege, da der Eisengehalt ein zu abweichender ist.

$H_2(Mg, Fe)_{19}Si_8O_{34}Fl_4$: rhombisch — Humit[1]), α-monoklin — Chondrodit[2]), β-monoklin — Klinohumit[3]).

[1]), [2]) u. [3]) E. S. Dana, Am. Journ. Sci. 1875 [3], 10, 89; 1876 [3], 11, 139. Des Cloizeaux, Philos. Mag. 1876 [5], 2, 286; 1877 [5], 3, 357. C. Klein, N. Jahrb. Min. 1876, 633. — Früher galten diese Minerale als eines und wurden bald für monoklin, bald für rhombisch gehalten. Auch als später drei „Typen" mit auf einander nicht zurückführbaren Axenverhältnissen unterschieden wurden, glaubte man sie für rhombisch halten zu müssen (A. Scacchi, G. vom Rath).

$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$: regulär — Mangangranat, Spessartin[1]), monoklin — Partschin[2]).

[1]) Romé de l'Isle, Essai 1772. Beudant, Traité 1832. — [2]) Haidinger, Ber. Mitth. Fr. Wiss. 1848, 3, 440 u. Wien. Akad. Sitzungsb. 1854, 12, 480. Vergl. auch Breithaupt, Charakt. 1832, 324.

$Bi_4(SiO_4)_3$: regulär — Eulytin (Kieselwismuth)[1]), monoklin — Agricolit[2]).

[1]) Breithaupt, Pogg. Ann. 1827, 9, 275. — [2]) Frenzel, N. Jahrb. Min. 1873, 793 und 947.

$CaSiO_3$: α-monoklin — Wollastonit[1]), β-monoklin[2]), hexagonal[3]).

[1]) Haüy, Traité 1822, 2, 438. Brooke, Philos. Mag. 1831, 10, 190. — [2]) L. Bourgeois, Bull. soc. min. de Fr. 1882, 5, 13. — [3]) J. H. L. Vogt, Stud. over Slagger. Bih. Svens. Vet. Akad. Handl. 9, Nr. 1, Stockholm 1884, 86. Nach Herrn Dölter ist dieses letztere Silicat wahrscheinlich rhombisch (N. Jahrb. Min. 1886, 1, 119 ff.). Herr Breñosa (Anal. soc. esp. de hist. nat. 1885, 14, 122) giebt an, in einem natürlichen (?) Glase von la Pisona ein tetragonales, optisch negatives $CaSiO_3$ gefunden zu haben, verwechselt es aber mit dem von Herrn Bourgeois dargestellten monoklinen, optisch positiven Salz und will es „Bourgeoisit" nennen. Ist nun das Silicat tri-, tetra- oder pentamorph?

$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$: rhombisch — α-Natrolith[1]), monoklin — β-Natrolith[2]).

[1]) u. [2]) Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1890, 16 (Min. d. Syenitpegm. Gänge etc., 2. Thl., 598 bis 623). — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1833, 28, 424 (Mesotyp von Island). Die erste diesbezügliche Beobachtung scheint Haidinger gemacht zu haben (Rose, l. c. 427). Haüy betrachtete den N. als tetragonal; Gehlen und Fuchs als rhombisch. Aug. Laurent (Compt. rend. 1845, 20, 361) meint, Rose hätte „prismes obliques non symétriques" beobachtet. Bei der confusen Bezeichnungsweise dieses Autors ist nicht zu ersehen, ob darunter nicht das trikline System gemeint ist, was irrig wäre. v. Lasaulx, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 335. Lüdecke, N. Jahrb. Min. 1881, 38. Nach Herrn O. Lüdecke (l. c.) sind auch Mesolith und Skolezit dimorph — monoklin und triklin, und der Galaktit als eine dritte, rhombische Modification des Mesoliths aufzufassen. Zeitschr. f. Naturwiss., Halle 1890, 63, 42 bis 56.

$Na_2Al_2Si_4O_{12}.2H_2O$: regulär — Analcim[1]), triklin — Eudnophit[2]).

[1]) Haüy, Traité 1801, 3, 180. — [2]) Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1890, 16 (Min. d. Syenitpegm. Gänge etc. 2. Thl., 565). Darin auch die bezügliche Litteratur über die „optischen Anomalien" des Analcims. Der Eudnophit ist wohl ein durch Molecularumlagerung umgewandelter (paramorphosirter) Analcim.

Ob $CaAl_2Si_6O_{18}.5H_2O$ als dimorph anzusehen und Herrn Grattarola's angeblich trikliner Oryzit (Atti soc. tosc. Pisa 1879, 4, fasc. 2°) ein vom monoklinen Heulandit abweichendes Mineral sei, steht dahin.

$KAl(SiO_3)_2$: regulär — α-Leucit[1]), rhombisch — β-Leucit[2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 2, 330. „Grenats d'un blanc cristallin, rejettés par les premières explosions du Vésuve et qui composent une partie de la Somma." Haüy, Traité 1801, 2, 559. „Amphigène". — [2]) Weisbach, N. Jahrb. Min. 1880, 1, 143. G. vom Rath hatte den

Leucit für tetragonal angesehen (Pogg. Ann. 1873, Ergbd. **6**, 198), während Herr Mallard ihn aus optischen Gründen für monoklin hielt (Ann. des mines 1876 [7], **10**, 79). Als optisch zweiaxig hatte ihn bereits Sir D. Brewster erkannt (Edinb. philos. Journ. 1821, 218). Die Herren Klein (Gött. Nachr. 1884, 129 und 421; N. Jahrb. Min. 1884, **2**, 49; ibid. 1885, Beilagebd. **3**, 522), Penfield (N. Jahrb. Min. 1884, **2**, 224) und Rosenbusch (N. Jahrb. Min. 1885, **2**, 59) zeigten, dass bei einer bestimmten Temperatur sich die eine Modification in die andere umwandelt.

$(K,Na)AlSi_3O_8$: monoklin — Orthoklas[1]), triklin — Mikroklin[2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **2**, 445 ff. Haüy, Traité 1801, **2**, 590 ff. — [2]) Des Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1876 [5], **9**, 433.

$NaAlSi_3O_8$: monoklin — Natronorthoklas[1]), α-triklin — Albit[2]), β-triklin — Natronmikroklin[3]).

[1]) Förstner, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 547. Brögger, ibid. 1885, **10**, 502. — [2]) G. Rose, Gilb. Ann. 1823, **73**, 173 und 186. — [3]) Brögger, l. c.

Die Dimorphie der Alkalifeldspathe wird von manchen Autoren, wie Herrn Mallard (Ann. des mines. 1876 [7], **10**, 157), Herrn Michel-Lévy (Bull. soc. min. de Fr. 1879, **2**, 135), Herrn Brögger (Zeitschr. f. Kryst. 1890, **16**, 2. Thl., 524 ff.) und neuerdings auch Herrn Groth (Tabell. Uebers., 3. Aufl. 1889, 137) geleugnet und für die monoklinen Modificationen eine submikroskopische Zwillingsverwachsung trikliner Theilkrystalle angenommen. Herr Förstner (Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 333) und Herr J. Lehmann (Jahresber. Schles. Gesellsch. 1885, 11. Febr.) nehmen dagegen Dimorphie an und sprechen sich zu Gunsten von Molekularumlagerungen bei Veränderung der Temperatur aus.

$CaAl_2Si_2O_8$: triklin — Anorthit[1]), rhombisch — Barsowit[2]).

[1]) G. Rose, Gilb. Ann. 1823, **73**, 175 und 197. — [2]) Eigentlich Borsowit, nach dem Flüsschen Borsówka, Süd-Ural. G. Rose, Reise n. d. Ural 1842, **2**, 150 und 500. Herr Groth (Tabell. Uebers., 3. Aufl. 1889, 90, 95 und 112) betrachtet diese beiden Minerale nicht als heteromorph, sondern als chemisch isomer.

Obwohl die Plagioklase (Kalknatronfeldspathe) als Mischungen von Albit und Anorthit betrachtet werden müssen, ist es nicht zu leugnen, dass bei manchen derselben eine nahezu constante Zusammensetzung (chemische Gleichgewichtslage) zu Stande kommt. Es mag hier daher die Dimorphie einer dieser Mischungen hervorgehoben werden:

$(Na_2,Ca)Al_2Si_3O_{10}$: triklin — Labradorit[1]), regulär — Maskelynit[2]).

[1]) G. Rose, Gilb. Ann. 1823, **73**, 174 und 194. — [2]) Tschermak, Wien. Akad. Sitzungsber. 1872, **65**, 1. Abth., 127.

$HKCa_2Al_2Si_{12}O_{30}$: hexagonal — α-Milarit[1]), rhombisch — β-Milarit[2]).

[1]) Kenngott, N. Jahrb. Min. 1870, 81. — [2]) Tschermak, Tschermak's Min. Mitthl. 1877, **7**, 350. Mallard, Bull. soc. min. de Fr. 1882, **5**, 241.

$CaU_2Si_2O_{11}.5H_2O$: α-rhombisch — Uranophan[1]), β-rhombisch — Uranotil[2]).

[1]) Websky, Zeitschr. geol. Ges. 1853, **5**, 427; 1859, **11**, 384. — [2]) Bořický, N. Jahrb. Min. 1870, 780.

$CaTiSiO_5$: monoklin — Titanit (Sphen)[1]), regulär[2]).

[1]) Haüy, Traité 1801, **3**, 114. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1835, **34**, 6, Anm. Der als dritte Abänderung öfter angeführte rhombische (oder tetragonale?) Guarinit gehört nicht hierher. Er enthält nach Herrn Mauro, in Neapel, keine Titansäure (mündl. Mitthl.). Eine eingehende quantitative Untersuchung ist noch nicht durchgeführt.

$RH_4Si_3ZrO_{11}$ ($R = Ca, Na_2$): hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrisch — α-Katapleït[1]), monoklin — β-Katapleït[2]).

[1]) Weibye, N. Jahrb. Min. 1849, 524 und 770, Anm.; Pogg. Ann. 1850, 79, 300. Dauber, Pogg. Ann. 1854, 92, 239. Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1890, 16, 2. Thl., 434 ff. — [2]) Brögger, ibid.

$H_4Na_4SiW_{12}O_{42}.18H_2O$: α-triklin [1]), β-triklin [2]).

[1]) u. [2]) de Marignac, Ann. chim. phys. 1864 [4], 3, 28.

$FeTa_2O_6$: rhombisch — Tantalit [1]), tetragonal — Tapiolit [2]).

[1]) N. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1832, 26, 488. Vergl. A. E. Nordenskiöld, Beskr. Finl. Min., 2. Aufl. 1863, 145 (Helsingfors). — [2]) A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1864, 122, 606.

Organische Verbindungen:

C_2Cl_6 — Perchloräthan; rhombisch [1]), triklin [2]), regulär [3]). Alle drei sind enantiotrope Modificationen.

[1]) Brooke, Ann. philos. 1824, 23, 364. Laurent, Rev. scient. 9, 33 (citirt nach Rammelsberg, Kryst.-phys. Chemie 2, 235, 1882; die Abhandlung Laurent's habe ich nicht finden können; das Citat ist unvollständig). — [2]) und [3]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 584, auch Molek.-Phys. 1, 178, 1888.

$[(CH_3)_2NH.HCl]_2PtCl_4$ — Dimethylaminplatinchlorid; α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]).

[1]) Lüdecke, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 325. — [2]) Hiortdahl, ibid. 1882, 6, 463.

$2N(C_2H_5)_2H_2Cl.5HgCl_2$ — Diäthylammonium-Quecksilberchlorid; α-monoklin [1]), β-monoklin (?) [2]).

[1]) u. [2]) H. Topsoë, Overs. o. d. K. D. vidensk. Selsk. Forh. 1882; auch Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 264.

$[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$ — Schwefelsaures Zinntriäthyl; hexagonal (stabil) [1]), regulär (labil) [2]).

[1]) u. [2]) Hiortdahl, Zeitschr. f. Kryst. 1880 (1879), 4, 290.

$CH_3.CBr_2.COOH$ — β-Dibrompropionsäure; α-monoklin (stabil, Schmelzp. 64°) [1]), β-monoklin (labil, Schmelzp. 51°) [2]).

[1]) u. [2]) v. Zepharovich, Wien. Akad. Sitzungsb. 1878, 77, Abth. 2, 609. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 125. Herr Haushofer (ibid. 1882, 6, 127) scheint einen anderen Körper in Händen gehabt zu haben.

$Na_6Cr_2(C_2O_4)_6.9H_2O$ — Oxalsaures Chromoxyd-Natrium; regulär-tetraëdrisch (roth) [1]), monoklin (blau) [2]).

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 1854, 93, 51. — [2]) Schabus, Best. d. Krystallgest., Wien 1855, 129 und Rammelsberg, l. c. 52.

$CH_2(CO.NH_2)_2$ — Malonamid; tetragonal (labil) [1]), monoklin (stabil) [2]).

[1]) u. [2]) Keith, N. Jahrb. Min. 1889, Beilagebd. 6, 179.

$H_2Sr(C_4H_4O_6)_2.4H_2O$ — Saures weinsaures Strontium, triklin [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) A. Scacchi, Atti Accad. Nap. 1863, 1, (23 Sett. 1862) und 1863, 1, Nr. 11 (12 magg. 1863).

$KC_4H_5O_6$ — Saures traubensaures Kalium; monoklin [1]), triklin [2]).

[1]) A. Scacchi, Atti Accad. Nap. 1864, 2 und ibid. 1884 [2], 1. — [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1883, 6, 315.

$NaC_4H_5O_6.H_2O$ — Saures traubensaures Natrium; rhombisch [1]), triklin [2]).

[1]) u. [2]) A. Scacchi, Mem. R. Accad. Torino 1862 [2], 21. „Sulla poliedria etc.", p. 81 des Sonderabdrucks. Herr Rammelsberg (Kryst.-phys. Chem. 2 (1882) 106) giebt irrthümlich an, dass die eine (rhombische) Form monoklin sei.

$NH_4 . C_4H_5O_6$ — Saures traubensaures Ammonium; monoklin [1]), triklin [2]).

[1]) A. Scacchi, Atti Accad. Nap. 1865, 2 und ibid. 1884 [2], 1 (8 marzo 1884). — [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1883, 6, 312.

$Li_2C_4H_4O_6 . 2H_2O$ — Traubensaures Lithium; triklin [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) A. Scacchi, Atti Accad. Nap. 1867, 3.

$Tl_2C_4H_4O_6$ — Traubensaures Thallium; α-monoklin [1]), β-monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Des Cloizeaux (Lamy u. Des Cloizeaux), Ann. chim. phys. 1869 [4], 17, 346 und 349.

$C_6H_{12}O_6$ — Traubenzucker; monoklin [1]), triklin [2]).

[1]) Becke, Tschermak's Min. und petr. Mitthl. 1879, 2, 184. — [2]) Brezina, Journ. f. pr. Chem. 1880 [2], 21, 248.

$C_{26}H_{43}Br_2 . O . C_2H_3O$ — Bromcholesterylacetat; monoklin (Schmelzp. 118°) [1]), triklin (Schmelzp. 115,8°) [2]).

[1]) u. [2]) v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 225. Die Formel ist dem Werke von Herrn Beilstein entnommen. Der Darsteller, Herr Reinitzer (Wien. Akad. Sitzungsb. 1888, 97, Abth. 1, 167 ff.) zieht die Formel $C_{27}H_{45}Br_2 . O . C_2H_3O$ vor.

$(C_6H_5)_2C . CH = CC_6H_5 . NCH_3 . CO$ — Methyltriphenylpyrrolon; triklin, hexagonal-rhomboëdrisch.

Tutton, Zeitschr. f. Kryst. 1891, 18, 554.

$(C_6H_5)_2C . CH = CC_6H_5 . NC_2H_5 . CO$ — Aethyltriphenylpyrrolon; triklin, monoklin.

Tutton, Zeitschr. f. Kryst. 1891, 18, 560.

$(C_6H_5)_2C . CH = CC_6H_5 . NC_3H_7 . CO$ — Propyltriphenylpyrrolon; monoklin, rhombisch.

Tutton, Zeitschr. f. Kryst. 1891, 18, 568.

$(C_6H_5)_3CH$. — Triphenylmethan; α-rhombisch-hemimorph (stabil) [1]), β-rhombisch (labil) [2]).

[1]) Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 546. Calderon u. Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 478. O. Lehmann. ibid. 472 und Molek.-Phys. 1888, 1, 202, 403 und 600. — [2]) Groth, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 478. Lehmann, l. c.

$(C_6H_5)_3CH . NH_2C_6H_5$ (?) — Triphenylmethan-Anilin; monoklin [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 475 und Molek.-Phys. 1889, 2, 541. Sie enthalten wahrscheinlich das Anilin als „Krystallanilin".

$(C_6H_5)_2C_{10}H_7 . CH$ — Diphenylnaphtylmethan; α-monoklin (stabil) [1]), β-monoklin (labil) [2]).

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 611 und Molek.-Phys. 1889, 2, 541.

$C_{13}H_8Br_2$ — Dibromfluoren; α-monoklin (Schmelzp. 162 bis 163°) [1]), β-monoklin (Schmelzp. 166 bis 167°) [2]).

[1]) u. [2]) Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 624. Herr O. Lehmann (ibid. 626) fand noch zwei weitere Modificationen, γ und δ, deren Krystallsystem indessen nicht bestimmt worden ist.

$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1, 3, 4) — Dinitrometachlorbenzol; α-monoklin (Schmelzpunkt 36,3°) [1]), β-monoklin (Schmelzp. 37,1°) [2]), rhombisch (Schmelzpunkt 38,8°) [3]).

[1]), [2]) u. [3]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 384.

$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1, 2, 4) — Dinitroparachlorbenzol; rhombisch (Schmelzpunkt 50°)[1]), rhombisch-sphenoïdisch (Schmelzp. 43°)[2]).

[1]) u. [2]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 590.

$C_6H_4 . CH_3 . NH . C_2H_3O$ (1, 4) — Acettoluidin (para), rhombisch (Schmelzpunkt 148 bis 149°)[1]), monoklin (Schmelzp. 148 bis 149°)[2]).

[1]) u. [2]) Panebianco, Gazz. chim. ital. 1878, 8, 426 (vergl. auch Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 435).

$(CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . NH_2)_2SO_4$ — Sulfat des Nitroorthotoluidins; α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]).

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 436 und Mol.-Phys. 1, 403, 1888; 2, 543, 1889.

$C_8H_9 . NH_2 . HCl$ — Salzsaures α-Metaxylidin; α-monoklin [1]), β-monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 216.

$C_6H_4(NH_2)_2$ — Paraphenylendiamin; monoklin (labil)[1]), rhombisch (stabil)[2]) — Enantiotropie.

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 585.

$C_6H_3(NH_2)_2 . SO_2OH$ — Metadiamidosulfibenzol; monoklin [1]), triklin [2]).

[1]) u. [2]) Levin, Inaug.-Diss., Göttingen 1880. (Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1883, 7, 521.)

$(C_6H_5 . CH_2 . CHCN)_2NH$ — Phenylimidopropionitril; α-monoklin (Schmelzpunkt 108 bis 109°)[1]), β-monoklin (Schmelzp. 105 bis 106°)[2]).

[1]) u. [2]) Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 386. Verfasser bemerkt, dass Gemische beider Modificationen von unbekanntem Verhältnisse Schmelzp. 86 bis 87° zeigen.

$C_6H_5 . CH . [C_6H_4N . (CH_3)_2]_2$ — Tetramethyldiamidotriphenylmethan; α-triklin [1]), β-triklin [2]).

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 609 und Mol.-Phys. 2, 541, 1889. Ausserdem wurde eine dritte Modification beobachtet, deren Krystallsystem nicht bestimmt werden konnte.

$C_6H_4 . N_2(C . C_6H_5) . (C_3H_5)_2 . OH$ — Diallylanhydrobenzdiamidobenzoylhydroxyd; α-monoklin [1]), β-monoklin [2]).

[1]) u. [2]) F. Rinne, Inaug.-Diss., Göttingen 1883 (vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 612). Schmelzp. beider Modificationen 62 bis 63°.

$NO . COC_6H_5 . H . C_2H_5$ — Aethylbenzhydroxamsäure; α-monoklin (Schmelzpunkt 53,5°, specif. Gew. = 1,207 bis 1,210)[1]), β-monoklin (Schmelzpunkt 67,5 bis 68°, specif. Gew. = 1,184 bis 1,187)[2]).

[1]) u. [2]) Tenne, Inaug.-Diss., Göttingen 1878 (vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 329).

$NO(CO . C_6H_5)_2C_2H_5$ — Dibenzhydroxamsäureäthylester; rhombisch (Schmelzp. 58°, specif. Gew. = 1,2433)[1]), triklin (Schmelzp. 63°, specif. Gew. = 1,2395)[2]).

[1]) u. [2]) Tenne, l. c. (vergl. Zeitschr. f. Kryst., l. c. 327).

$N(C_7H_5O)_3 . O$ — Tribenzhydroxylamin; α-monoklin (Schmelzp. 100°)[1]), β-monoklin (Schmelzp. 112°)[2]), γ-monoklin (Schmelzp. 141°)[3]).

[1]), [2]) u. [3]) Klein und Trechmann, Ann. Chem. Pharm. 1877, 186, 104. Vergl. auch ibid. 166, 181 (nicht 161, wie Herr Klein selbst citirt). Herr O. Lehmann (Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 628) fand noch eine vierte Modification.

$N . C_8H_7O_2 . C_7H_5O . C_8H_7O_2 . O$ — Anisbenzanishydroxylamin; α-monoklin (Schmelzp. 148 bis 149°)[1]), β-monoklin (Schmelzp. 152 bis 153°)[2]).

[1]) u. [2]) Klein und Trechmann, l. c. 91.

$N.C_7H_5O.C_8H_7O_2.C_7H_5O.O$ — Benzanisbenzhydroxylamin; monoklin (Schmelzp. 110°)[1]), triklin (Schmelzp. 113 bis 114°)[2]), rhombisch (Schmelzp. 124 bis 125°)[3]).

[1]), [2]) u. [3]) Klein und Trechmann, l. c. 76.

$N.C_7H_5O.(C_8H_7O_2)_2.O$ — Benzdianishydroxylamin; α-triklin (Schmelzpunkt 137,5 bis 138°)[1]), β-triklin (Schmelzp. 137,5 bis 138,5°)[2]).

[1]) u. [2]) Klein und Trechmann, l. c. 98. Zeitschr. f. Kryst. 1878, 2, 627.

$NaOSO_2.C_6H_4.CH_3.H_2O$ — o-Toluolsulfonsaures Natrium; rhombisch[1]), monoklin[2]).

[1]) u. [2]) Mats Weibull, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 250.

$C_6H_4.OH.NO_2(1,4)$ — Paranitrophenol; α-monoklin (labil)[1]), β-monoklin (stabil)[2]). Monotropie.

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 45 und 127; vergl. auch Fritzsche, Journ. pr. Chem. 1857, 75, 257. Kokscharow, Bull. phys. math. Petersburg 1858, 17.

$CH_3.C_6H_3.NH_2.OH$ — Amidokresol; α-rhombisch (labil)[1]), β-rhombisch (stabil)[2]). Enantiotropie.

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 434; vergl. auch Mol.-Phys. 2, 543, 1889.

$C_6H_4(OH)_2(1,3)$ — Resorcin; α-rhombisch (labil)[1]), β-rhombisch-hemimorph (stabil)[2]). Monotropie.

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 57; Mol.-Phys. 1, 298, 1888; 2, 542, 1889. — [2]) Calderon, in Groth's Phys. Krystallogr., 2. Aufl., 464, 1885. Groth, Phys. Krystallogr. 1876, 426. O. Lehmann, l. c.

$C_6H_4(OH)_2(1,4)$ — Hydrochinon; monoklin (labil, Schmelzp. 169°)[1]), hexagonal (stabil, Schmelzp. etwas unter 170°)[2]).

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 44. — [2]) Groth, Phys. Krystallogr. 1876, 289. O. Lehmann, l. c.

$C_6H_4.NO_2.COOH(1,3)$ — Metanitrobenzoësäure; α-monoklin[1]), β-monoklin[2]), γ-monoklin[3]).

[1]) u. [2]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 57. — [3]) Bücking, ibid. 1877, 1, 391. Haushofer, ibid. 505. Bodewig, l. c. Schmelzpunkt für alle drei 141 bis 142°.

$CH_3.O.C_6H_4.C_3H_3O_2$ — Methylorthoxyphenylacrylsäure; α-monoklin[1]), β-monoklin[2]).

[1]) u. [2]) Fletcher, Journ. chem. Soc. 1881, 38, 448. Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 615.

$CH_3.O.C_6H_4.C_4H_5O_2$ — Methylorthoxyphenylcrotonsäure; α-monoklin (Schmelzp. 118°)[1]), β-monoklin (Schmelzp. 107°)[2]).

[1]) u. [2]) Fletcher, Journ. chem. Soc. 1881, 38, 448. Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 616.

$C_6(CO_2.C_2H_5)_2H_2(NH_2)_2$ — p-Diamidoterephtalsäurediäthylester; hexagonal-rhomboëdrisch (stabil)[1]), monoklin (labil)[2]).

[1]) u. [2]) Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 64. Beide Modificationen schmelzen bei 166,5°.

$C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ — Chinondihydroparadicarbonsäureester; rhombisch (stabil)[1]), triklin-weiss (labil)[2]), triklin-grün (labil)[3]).

[1]) Arzruni bei Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 3. — [2]) und [3]) O. Lehmann, ibid. und Molek.-Phys. 1, 74, 1888.

$C_6O_2(OH)_2(COO.C_2H_5)_2$ — Dioxychinonparadicarbonsäureester; monoklin (labil)[1], triklin (stabil)[2].

[1] u. [2] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, **1**, 53. Molek.-Phys. **1**, 212 und 473, 1888.

$(NH_4)_6C_{12}O_{12}.9H_2O$ — Mellithsaures Ammonium; α-rhombisch[1], β-rhombisch[2].

[1] u. [2] G. Rose, Pogg. Ann. 1826, **7**, 385.

$C_6(CO_2.C_2H_5)_4.(OH)_2$ — p-Dioxypyromellithsäuretetraäthylester; α-monoklin[1], β-monoklin[2].

[1] u. [2] Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 74. Verf. beschreibt noch zwei weitere Modificationen, von denen die eine aus der ersten entsteht und bei 133,2 bis 133,6° schmilzt, deren Krystallsystem aber nicht bestimmt wurde. Die vierte Modification, bei 128 bis 129° schmelzend, ist nach dem optischen Verhalten triklin.

$(C_6H_5)_2CO$ — Benzophenon; monoklin (labil, Schmelzp. 26 bis 26,5°)[1], rhombisch (stabil, Schmelzp. 48 bis 48,5°)[2].

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 125. — [2] Handel, Ann. Chem. Pharm. 1865, **133**, 3. Wickel, Inaug.-Diss., Göttingen 1884, vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 80. O. Lehmann, l. c.

$C_6H_5.CO.C_7H_7$ — Paratolylphenylketon; hexagonal-hemimorph (labil, Schmelzp. 55°)[1], monoklin (stabil, Schmelzp. 58 bis 59°)[2].

[1] u. [2] Bodewig, Pogg. Ann. 1876, **158**, 232. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 127.

$(C_{10}H_7)_2CO$ — αβ-Dinaphtylketon (Merz); α-rhombisch, β-rhombisch, monoklin.

Arzruni, unveröff. Beob.

$C_{10}H_{16}.2HJ$ — Dipentendihydrojodid; rhombisch (Schmelzp. 77°)[1], monoklin (Schmelzp. 78 bis 79°)[2].

[1] u. [2] Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **13**, 323.

$C_9H_{12}O_6.H_2O$ — Oxykamphoronsäure; α-monoklin[1], β-monoklin[2].

[1] Ditscheiner, Wien. Akad. Sitzungsb. 1871, **64**, Abth. 2, 139. v. Zepharovich, ibid. 1876, **73**, Abth. 1, 19. — [2] v. Zepharovich, ibid.

$C_{15}H_{18}O_3$ — Metasantonin; rhombisch-sphenoïdisch-hemiëdrisch (Schmelzpunkt 160,5°)[1], monoklin (Schmelzp. 136°)[2].

[1] u. [2] Strüver, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 592 bis 593.

$(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ — Tropidinplatinchlorid; monoklin[1], rhombisch[2].

[1] u. [2] Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 566. Arzruni, bei Einhorn, Ber. chem. Gesellsch. 1890, **23**, 1342.

Ob für das saure schwefelsaure Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4.7H_2O$, zwei rhombische Modificationen anzunehmen sind, wie es Herr Th. Hiortdahl (Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1878, Nr. 12) andeutet, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

$C_9H_6J.NCH_3Cl$ — Jodchinolinmethylchlorid; rhombisch (labil)[1], triklin (stabil)[2].

[1] u. [2] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 377 und Molek.-Phys. **1**, 599, 1888.

$C_{10}H_8NSO_3H$ — Chinaldinsulfosäure; α-monoklin[1], triklin[2], β-monoklin[3].

[1], [2] u. [3] Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 393.

$Bi(C_6H_5)_3$ — Triphenylbismuthin; α-monoklin[1], β-monoklin[2].

[1] u. [2] Arzruni, bei Michaelis u. Marquardt, Ann. Chem. 1889, **251**, 323. O. Lehmann, Molek.-Phys. **1**, 209, 1888.

Zweiter Theil.

(Höchstens ist je eine der Modificationen krystallographisch genau untersucht.)

Elemente:

Sb, hexagonal-rhomboëdrisch, regulär (?).
O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 217.

Zr, zwei krystallisirende Modificationen.
O. Lehmann, l. c. 1, 592.

Pb, regulär, monoklin (?).
O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 17, 274.

Oxyde:

SO_3, α-Modification, Schmelzp. 48°; β-Modification, Schmelzp. 100°.
O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 695.

MgO, regulär — Periklas und eine zweite optisch einaxige (hexagonale) Modification.
F. Rinne, Zeitschr. d. geol. Gesellsch. 1891, 43, 231.

Fe_3O_4, zwei Modificationen vom specif. Gew. 4,86 bezw. 5 bis 5,09.
O. Lehmann, l. c. 1, 214.

Haloïdverbindungen:

$ZnCl_2$, zwei Modificationen.
O. Lehmann, l. c. 1, 213.

CdJ_2, zwei Modificationen; eine hexagonal.
O. Lehmann, l. c. 1, 590.

$HgCl_2$, zwei Modificationen; eine rhombisch.
O. Lehmann, l. c. 1, 591.

$HgBr_2$, wie $HgCl_2$.
O. Lehmann, l. c. 1, 591.

$HgJ_2 . Cu_2J_2$, zwei Modificationen.
O. Lehmann, l. c. 1, 168.

$HgJ_2 . Ag_2J_2$, wie $HgJ_2 . Cu_2J_2$.
O. Lehmann, l. c. 1, 169.

$3 NaFl . AlFl_3$ — Kryolith. Zwei Modificationen, deren eine monoklin ist.
Mügge, Jahrb. wissensch. Anst. Hamburg f. 1883, 67; Baumhauer, Zeitschr. f. Kryst. 1886, 11, 170. O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 173.

Sauerstoffsalze:

$KClO_3$, zwei Modificationen; eine monoklin.
O. Lehmann, l. c. 1, 215.

Na_2SO_4, zwei Modificationen; eine rhombisch — Thenardit.
O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1884, 2, 1.

$K_3Na(SO_4)_2$, drei (?) Modificationen; eine rhombisch.
O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1884, 2, 9. — Herr Mügge schreibt $K_2Na_2(SO_4)_2$.

$CuSO_4 . 5 H_2O$, zwei Modificationen; eine triklin.
O. Lehmann, l. c. 1, 179.

$K_2Cr_2O_7$, zwei Modificationen; eine triklin.

O. Lehmann, l. c. **1**, 172.

$Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$, zwei Modificationen; eine monoklin.

O. Lehmann, l. c. **1**, 213.

$HKCO_3$, rhombisch (?), monoklin.

O. Lehmann, l. c. **1**, 591. Verfasser sagt ungenau: „kohlensaures Kali" statt saures kohlensaures Kali. Vergl. Frankenheim, Pogg. Ann. 1854, **93**, 20.

Organische Verbindungen:

CBr_4 — Perbrommethan; zwei Modificationen, die eine regulär. Enantiotropie.

O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 178.

$(CH_3)_4NCl$ — Tetramethylammoniumchlorid; tetragonal, monoklin (oder triklin ?).

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 338. Derselbe, Mol.-Phys. **1**, 539.

$C_2H_5NH_2 . HCl$ — Aethylaminchlorhydrat; zwei Modificationen; die eine tetragonal. Enantiotropie.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 329. Derselbe, Mol.-Phys. **1**, 177.

$C_2H_3ClO_2$ — Monochloressigsäure; zwei Modificationen; die labile schmilzt bei 52°, die stabile bei 62°. Monotropie.

O. Lehmann, l. c. **1**, 198.

$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$ — Stearin; zwei Modificationen mit dem Schmelzpunkt 55° bezw. 71,6°. Monotropie.

O. Lehmann, l. c. **1**, 196.

$C_{26}H_{43} . O . C_2H_3O$ (oder $C_{27}H_{45} . O . C_2H_3O$) — Cholesterylacetat; drei Modificationen; davon die eine monoklin (Schmelzp. 114,5°) [1]), die beiden anderen nicht genau charakterisirt [2]); erste und zweite enantiotrop, dritte monotrop zu ihnen.

[1]) v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 223. — [2]) O. Lehmann, Mol.-Phys. **2**, 587.

$C_{26}H_{43} . O . C_7H_5O$ (oder $C_{27}H_{45} . O . C_7H_5O$) — Cholesterylbenzoat; drei Modificationen, von denen eine tetragonal (Schmelzpunkt 146,6°) [1]); alle drei im Verhältniss der Monotropie zu einander stehend [2]).

[1]) v. Zepharovich, l. c. 227. — [2]) O. Lehmann, l. c. 592.

$C_{14}H_{12}Cl_2$ — Stilbendichlorid; drei monotrope Modificationen mit den Schmelzp. 190°, 90 bis 94° und etwa 4 bis 5° niedriger als der letztere.

O. Lehmann, Progr. Freiburg i. Br. 1877, 4; Mol.-Phys. **1**, 206 und 694.

$C_6H_4ClNO_2$ — Metachlornitrobenzol; rhombisch, stabil Schmelzp. 44°; labil Schmelzpunkt 23°. Monotropie.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 127; Mol.-Phys. **1**, 200.

$C_6HBr_4NO_2$ — Mononitrotetrabrombenzol; zwei Modificationen, bei 60° bezw. 96° schmelzend. Monotropie.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 126; Mol.-Phys. **1**, 198 und 693.

$C_6H_4(NO_2)_2$ (1, 3) — Metadinitrobenzol; stabil-rhombisch [1]), labil-? [2]).

[1]) Bodewig, Pogg. Ann. 1876, **158**, 241. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **6**, 55; Mol.-Phys. **1**, 203.

$C_6H_3Br(NO_2)_2$ (1, 2, 4) — Dinitrobrombenzol; zwei monotrope Modificationen (rhombisch? und monoklin?).

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. l. c. und Mol.-Phys. l. c.

$C_6H_5NH.C_2H_3O$ — Acetanilid; rhombisch, stabil, Schmelzp. 112 bis 113° [1]); monoklin?, labil [2]). Monotropie.

[1]) Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 304. — [2]) O. Lehmann, ibid. 1885, **10**, 9; Mol.-Phys. **1**, 199.

$C_7H_7.N.NO.C_6H_5$ — Benzylphenylnitrosamin; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 332; Mol.-Phys. **1**, 211, 298 und 600.

$[(CH_3)_2.N.C_6H_4]_2CH.C_6H_4.NH.CH_3$ — Pentamethylleukanilin; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 613; Mol.-Phys. **1**, 202.

$NC_8H_7O_2(C_7H_5O)_2O$ — Anisdibenzhydroxylamin; zwei Modificationen: monoklin, Schmelzp. 137 bis 137,5° [1]); die zweite nicht messbar, Schmelzp. 110° [2]).

[1]) u. [2]) Klein und Trechmann, Ann. Chem. Pharm. 1877, **186**, 86. — [2]) O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 588.

$N(C_7H_5O)_2O.C_8H_7O_2$ — Dibenzanishydroxylamin; monoklin, Schmelzp. 110 bis 110,5° [1]); zweite Modification nicht messbar, Schmelzp. 109 bis 110° [2]).

[1]) u. [2]) Klein und Trechmann, l. c. 83. — [2]) O. Lehmann, l. c.

$C_{12}H_6.Br_2.(NH.C_7H_5O)_2$ — Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl; zwei Modificationen mit den Schmelzp. 99° bezw. 195°, Monotropie.

O. Lehmann, l. c. **1**, 199.

$C_6H_5.NC.(NH.C_6H_5)_2$ — α-Triphenylguanidin; rhombisch, stabil, Schmelzp. 143° [1]); rhombisch?, labil [2]). Monotropie.

[1]) Grünling, Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 583. — [2]) O. Lehmann, ibid. 1885, **10**, 10 und Mol.-Phys. **1**, 199.

$C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2.HCl$ — Salzsaures Chrysoïdin; drei Modificationen, von denen eine labile — tetragonal.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 48; ibid. 1885, **10**, 330 und Mol.-Phys. **1**, 663.

$C_{10}H_6NH_2SO_3Na.4H_2O$ — α-Naphtylaminsulfonsaures Natrium; zwei Modificationen, eine labile und eine stabile.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 379 und Mol.-Phys. **1**, 599.

$C_6H_3.OH.CH_3NO_2$ (1, 2, 5) — Nitroorthokresol; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 203.

$C_6H_3.OAg.CH_3.NO_2$ — Nitroorthokresol-Silber; zwei monotrope Modificationen, von denen die eine rhombisch (?).

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 434; Mol.-Phys. **2**, 543.

$C_6H.CH_3(NO_2)_3.OH$ — Trinitrometakresol; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 581; Mol.-Phys. **1**, 204.

$C_6H.(NO_2)_3(OH)_2$ — Styphninsäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 51; Mol.-Phys. 1, 202.

$C_6H(NO_2)_3.(OH)_2.2\,C_6H_5NH_2$(?) — Styphninsaures Anilin; zwei Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 53; Mol.-Phys. 1, 598.

$C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ — Benzoïn; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 207.

$C_{14}H_{12}O_2.(C_2H_3O)_2$ — Isohydrobenzoïndiacetat; drei monotrope Modificationen; die stabile schmilzt bei 117 bis 118°, die eine labile bei 105 bis 106°, die zweite labile noch niedriger.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 126; Mol.-Phys. 1, 200.

$C_6H_5.CHOH.COOH$ — Mandelsäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 386; Mol.-Phys. 1, 207.

$C_6H_3.(OH)_2.COOH$ — Protocatechusäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 331; Mol.-Phys. 1, 73 und 214.

$C_6H_5.(CH)_2COOH$ — Zimmtsäure; monoklin (stabil) [1]); die zweite labil [2]).

[1]) Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 451. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 329; Mol.-Phys. 1, 208.

$C_6H_5.CH.C.CH_3.COOH$ — Phenylcrotonsäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 387; Mol.-Phys. 1, 207.

$C_6H_5(CH)_4.COOH$ — Cinnamenylacrylsäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 385; Mol.-Phys. 1, 208.

$C_6H_4(CO)_2O$ — Phtalsäureanhydrid; zwei monotrope Modificationen: rhombisch, stabil [1]), die zweite labil [2]).

[1]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 556. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 59; Mol.-Phys. 1, 203 und 598.

$C_6Cl_2(OH)_2.(CO.OC_2H_5)_2$ — Dichlorhydrochinondicarbonsäureester; zwei monotrope Modificationen: weiss — stabil; grün — labil.

O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 209 und 596.

$C_{10}H_{16}Br_4$ — Limonentetrabromid; zwei monotrope Modificationen: die stabile ist rhombisch-sphenoïdisch [1]), die labile nicht näher bestimmt [2]).

[1]) Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 255. — [2]) O. Lehmann, ibid. 1887, 12, 378 und Mol.-Phys. 1, 213.

$C_{10}H_{16}Br_4$ — Terpinolentetrabromid; zwei monotrope Modificationen; labile Modification — monoklin [1]), stabile nicht näher bestimmt [2]).

[1]) Hintze, l. c. 258 (dort genannt: „drittes Terpentetrabromid") und ibid. 1888, 13, 321. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 378; Mol.-Phys. 1, 403 und 694.

$C_{10}H_{15}ClO$ — Monochlorkampher; zwei monotrope, bei 83 bis 84°, bezw. bei 98 bis 100° schmelzende Modificationen.

O. Lehmann, Mol. Phys. 1, 664. Ob es thatsächlich auch zwei Modificationen des Dibromkamphers, $C_{10}H_{14}Br_2O$, die beide rhombisch kry-

stallisiren, giebt, ist noch nicht sicher. Vergl. V. von Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 88.

$C_{18}H_{29}O.COC_6H_5$ — Hydrocarotylbenzoat; drei monotrope (?) Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. 2, 593.

$C_{16}H_{12}N_2$ — Isoïndol (Diphenylpyrazin); drei Modificationen: gelbgrün — monoklin [1]), blau [2]), roth [3]).

[1]) Friedländer, Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 177. — [2]) u. [3]) O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 588.

$C_9H_{15}NO_3.HCl.AuCl_3$ — Salzsaures Ecgonin-Goldchlorid; vier verschiedene Modificationen, angeblich regulär, rhombisch, monoklin und tetragonal. Es ist nicht sicher, ob hier nicht Molekularverbindungen mit Wasser, Alkohol und Salzsäure vorliegen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. 2, 596.

C_9H_6JN — Monojodchinolin; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 377; Mol.-Phys. 1, 212.

$C_9H_6JN.CH_3Cl$ — Jodchinolinmethylchlorid; zwei Modificationen, bei denen allerdings die Gleichheit des Wassergehaltes nicht feststeht.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 377; Mol.-Phys. 1, 599.

$C_6H_4.CH.CH.C(OH)N$ — Carbostyril; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 385; Mol.-Phys. 1, 208 und 600.

C_9H_6NOCl — Pseudochlorcarbostyril; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 209.

$Hg(C_6H_5)_2$ — Quecksilberdiphenyl; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 209.

$Hg(C_6H_4.CH_3)_2$ — Orthoquecksilberditolyl; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 6; Mol.-Phys. 1, 194 u. 599.

Bedingungen der Bildung heteromorpher Modificationen.

Wenn durch die Arbeiten von Mitscherlich, Haidinger, Wöhler, G. Rose u. A. (S. 31), namentlich aber durch diejenigen von Frankenheim und Herrn O. Lehmann (S. 31) erwiesen worden ist, dass die hauptsächlichste Ursache, welche die Entstehung heteromorpher Modificationen eines und desselben Körpers hervorruft, die verschiedene bei der Bildung herrschende Temperatur ist, so haben doch auch die älteren Voraussetzungen, dass fremde Beimengungen nicht nur den Habitus (Anm. S. 6), sondern auch die Krystallreihe der sich bildenden Krystalle (S. 27 ff.) zu ändern im Stande sind, durch spätere Beobachtungen eine Bestätigung erfahren. Ausserdem haben die interessanten Untersuchungen von Herrn Lecoq de Boisbaudran gezeigt, dass auch übersättigte Lösungen ein Zustandekommen von heteromorphen Modificationen begünstigen. Ferner hat sich die Thatsache erwiesen, dass auch

das Lösungsmittel nicht ohne Einfluss ist auf die Entstehung der einen oder anderen Modification des aus derselben auskrystallisirenden Körpers.

Mitscherlich zeigte, dass der monokline Schwefel aus dem Schmelzfluss entsteht; derselbe Forscher und Haidinger beobachteten die Umwandlung von rhombischem $MgSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 7H_2O$ in monokline Modificationen bei 42° R. Wöhler deutete das Undurchsichtigwerden des geschmolzenen Arsentrioxyds durch dessen Umwandlung in eine andere Modification. Das Zerspringen des Aragonites oder Zerfallen zu Pulver beim Erhitzen desselben bis zur schwachen Rothgluthtemperatur, also bevor er sich zersetzt, war schon Haüy[1]) und Berzelius bekannt und wurde von Haidinger als Umwandlung in Kalkspath gedeutet[2]). Dasselbe bestätigten später Mitscherlich[3]), G. Rose[4]), F. de Filippi[5]), Frankenheim[6]), Herr Mallard[7]) und neuerdings Herr Klein. Letzterem gelang es sogar nachzuweisen, dass eine senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittene Platte des Aragonits durch Erwärmen optisch einaxig, negativ doppelbrechend wird, also alle optischen Eigenschaften des Kalkspaths annimmt[8]).

G. Rose zeigte ausserdem experimentell, dass aus kalten Lösungen ausschliesslich Calcit, aus warmen daneben noch Aragonit oder dieser allein entsteht, während auf trockenem Wege bei hohen Temperaturen und hohem Druck wiederum sich nur Calcit bildet. Herr Koefoed wandelte Aragonit von 2,954 specif. Gew. durch kurz andauernde Rothgluth in Calcit vom specif. Gew. 2,728 um[9]).

---

[1]) Sur l'arragonite, Journ. des mines 1808, **23**, 241 bis 270. — [2]) Pogg. Ann. 1827, **11**, 177. — [3]) Pogg. Ann. 1831, **21**, 157. Hier wird auch des Versuches von Berzelius Erwähnung gethan, jedoch ohne Angabe der Originalarbeit. Interessant ist die Beschreibung eines durch die Lava des Vesuvs in Calcit umgewandelten Aragonitkrystalls, der auf seiner Oberfläche deutlich die Rhomboëderflächen zeigt. Wenn aber Mitscherlich bemerkt, dass hier die Umwandlung geschieht „ganz so, wie ich dieses schon bei einer anderen Gelegenheit von dimorphen Körpern angeführt habe" und dabei Pogg. Ann. 1828, **12**, 146 citirt, so ist er natürlich im Unrecht, weil es sich dort u. A. um die Umwandlung von $NiSO_4 . 7H_2O$ in $NiSO_4 . 6H_2O$ handelt. — [4]) Pogg. Ann. 1837, **42**, 361. G. Rose giebt die Ansicht Haidinger's (vergl. Anm. 2 a. dieser S.) wieder, spricht aber versehentlich von einer „Umwandlung des Kalkspaths in Aragonit" und einem „Zerfallen des Kalkspaths", während er gerade das Umgekehrte sagen will. Herr Lehmann citirt in seiner Mol.-Phys. 1888, **1**, 164 wörtlich diese Stelle aus G. Rose's Abhandlung, ohne das Widersinnige derselben zu merken oder darauf aufmerksam zu machen. Vergl. auch die spätere Arbeit von G. Rose „Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde", Abh. Akad. Berlin, 1. Abh. 1856, S. 7. Neuerdings (1886) hat Herr Koefoed in Kopenhagen dieselben Versuche wiederholt und ist zu demselben Ergebniss gelangt. Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 623. Ref. von Herrn Bäckström. — [5]) Conversione dell' Aragonite in calcario romboedrico nelle Solfare della Sicilia. Ann. di fis. chim. e mat. del Prof. Majocchi fasc. 60. Nach dem Catalogue of sc. papers 1800 bis 1863 compiled and published by the R. S. of London I, XLIX ist die betr. Zeitschr. nur im Jahre 1850 erschienen. Die Abhandlung selbst ist in dem sonst so vollständigen Catalog nicht aufgeführt. Mir liegt sie als Sonderabdruck vor. Vergl. auch Haidinger, Pogg. Ann. 1841, **53**, 139. — [6]) Pogg. Ann. 1854, **92**, 354. Die Umwandlung soll bei einer gewissen Temperatur so plötzlich vor sich gehen, dass ein kleines Stück Aragonit eine Glasröhre zerschmettern kann (ibid. 364). — [7]) Bull. soc. min. de France 1882, **5**, 229. — [8]) Gött. Nachr. 1883, 341; N. Jahrb. Min. 1884, **1**, — 188 —; **2**, 49. — [9]) Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 623.

Graham[1]), H. Rose[2]) und Berzelius[3]) beobachteten beim Uebergange einer Modification in die andere ein Leuchten, öfter von Freiwerden von Wärme begleitet, wobei die neu entstandene Modification sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnete.

Es kann hier nicht die Absicht sein, alle solche und ähnliche Fälle aufzuzählen. Nicht unerwähnt darf aber bleiben, dass durch thermische Versuche der letzten Jahre viele für optisch anomal gehaltene Substanzen ihrer „Anomalieen" beraub tworden sind. Durch Erwärmen sind diese in ihren geometrischen Eigenschaften eine höhere Symmetrie, als in ihrem optischen Verhalten aufweisenden krystallisirten Körper in Modificationen übergeführt worden, bei denen Form und optisches Verhalten sich vollkommen im Einklang befinden. Herr Mallard[4]) wies nach, dass der regulär krystallisirte, aber optisch sich wie ein rhombischer Körper verhaltende Boracit bei 265° C. isotrop wird in Uebereinstimmung mit seiner Gestalt, wobei in Folge der Zustandsänderung ein Theil der Wärme gebunden wird, entsprechend 4,8 Cal. Herrn Merian[5]) gelang es, durch „mässiges Erhitzen" Tridymitblättchen, die bei gewöhnlicher Temperatur deutlich doppelbrechend erschienen, in den Zustand der Isotropie überzuführen. Die Umwandlungstemperatur ist erst neuerdings durch Herrn Mallard[6]) zu beiläufig 130° („à 5° près") bestimmt worden. Ebenso günstig fielen die Resultate der mit dem Leucit angestellten Versuche aus, für welchen, seiner mit einander nicht in Einklang zu bringenden geometrischen und optischen Eigenschaften wegen, nach und nach verschiedene Krystallsysteme in Anspruch genommen wurden. Durch die Versuche der Herren Klein[7]), Penfield[8]) und Rosenbusch[9]) ist nun auch für dieses Mineral eine Dimorphie erwiesen worden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es äusserlich regulär mit rhombischer innerer Structur, bei einer 450° C. übersteigenden Temperatur (nach Herrn Klein's Angabe), bezw. bei 500° (nach Herrn Rosenbusch) geht es aber in den isotropen Zustand über. Herr Rosenbusch machte ausserdem die interessante Beobachtung, dass durch erhöhte Temperatur auch die auf den Flächen wahrzunehmende Zwillingsstreifung verschwindet und „ausgeglättet" werden kann, wodurch der Nachweis geführt worden ist, dass die bei niederen Temperaturen eingetretene Molekularumlagerung auch die äussere Gestalt deformirt hat, dass aber diese Deformation rückgängig wird, gleichzeitig mit dem Eintreten des normalen optischen Verhaltens. — Herrn Penfield gelang die Umwandlung nur bei dünnen, 1 mm Dicke nicht erreichenden Platten. — Bei vielen „mimetischen" Mineralen sind Umwandlungsversuche bisher erfolglos geblieben.

Zum Studium der Zustandsänderung und Beobachtung der Temperaturen, bei welchen dieselbe stattfindet, eignen sich besonders einige Erzeugnisse der Laboratorien. Eingehende Untersuchungen darüber

---

1) Pogg. Ann. 1839, **48**, 344. — 2) Pogg. Ann. 1841, **52**, 443, 585; 1843, **59**, 476. — 3) Berz. Jahresb. 1843, 22, 28; 1845, 24, 39. — 4) Bull. soc. min. de Fr. 1882, **5**, 216; 1883, **6**, 122. — 5) N. Jahrb. f. Min. 1884, **1**, 193. — 6) Bull. soc. min. de Fr. 1890, **13**, 171. — 7) Gött. Nachr. 1884, 129; N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 49; Gött. Nachr. 1884, 421 ff.; N. Jahrb. f. Min. Beilageband **3**, 522, 1885, — 8) N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 224. — 9) N. Jahrb. f. Min. 1885, **2**, 59 ff.

haben hauptsächlich Frankenheim[1]), Herr O. Lehmann[2]), die Herren Bellati und Romanese[3]), die Herren Mallard und Le Chatelier[4]) und Andere[5]) angestellt.

Vielleicht das auffallendste Beispiel gut ausgeprägter Umwandlungserscheinungen bietet das Ammoniumnitrat dar, von welchem Frankenheim bereits zwei Formen kannte, während nach Herrn Lehmann's Beobachtungen, die später von den Herren Bellati und Romanese bestätigt wurden, das Salz tetramorph ist[6]). Die vier Modificationen sind: rhombisch, wiederum rhombisch, rhomboëdrisch[7]) und regulär. Die Umwandlungstemperaturen bestimmte Herr Lehmann für den Uebergang der verschiedenen Modificationen in einander in der vorstehenden Reihenfolge zu 36, 87 und 120°. Bei 168° geht die letzte, die reguläre Modification, in den flüssigen und bei 200° in den gasförmigen Zustand über. Die Herren Bellati und Romanese ermittelten die Temperaturen, bei welchen sich die Umwandlungen vollziehen, zu 31 bis 35°, 82,5 bis 86° und 124 bis 125°. Sie fanden ferner, dass die Umwandlungswärmen bei

31°	. . . . . .	5,02 Calorien,
82,5°	. . . . . .	5,33 „
124°	. . . . . .	11,86 „

entsprechen. Da die Umwandlungen reversibel sind, so werden diese Wärmemengen entweder gebunden (bei steigender Temperatur) oder, umgekehrt, frei (bei sinkender Temperatur). Ebenso bestimmten die beiden genannten italienischen Forscher für den Kalisalpeter die Umwandlungstemperatur (beim Uebergang aus der rhombischen in die rhomboëdrische Modification) zu 129 bis 130°, und die Umwandlungswärme zu 11,89 Cal. Berücksichtigt man, dass $NaNO_3$, NH_4NO_3 und KNO_3 analog zusammengesetzt sind und alle drei je eine rhomboëdrische Modification besitzen, so ergiebt sich die interessante Thatsache, dass die gewöhnliche Temperatur für $NaNO_3$ gleichsam äquivalent ist dem Temperaturintervall 86 bis 124° für NH_4NO_3 und der Temperatur von 129° aufwärts für KNO_3.

Vorstehende Beispiele mögen genügen, um die Erscheinung selbst zu kennzeichnen. Erwähnenswerth ist indessen, dass schon Frankenheim[8]) die Ansicht äusserte: „Die Bedingungen, unter denen die Um-

---

[1]) Pogg. Ann. 1854, **92**, 354 betrifft KNO_3 und $CaCO_3$; ibid. 1854, **93**, 14 enthält Beobachtungen an Nitraten, Carbonaten und anderen Salzen. — [2]) Mol.-Phys., Leipzig 1888, **1**, 153 bis 192, wo eigene und fremde Beobachtungen über Zustandsänderungen enantiotroper Körper zusammengefasst sind. — [3]) Nuovo Cimento [3] 1880, **8**, 125. Zustands- und Farbenänderungen bei HgJ_2; AgJ; $HgJ_2.2(AgJ)$; $HgJ_2.3(AgJ)$; $HgJ_2, 4(AgJ)$; $2HgJ_2.Cu_2J_2$; $HgJ_2.Cu_2J_2$; $HgJ_2.2Cu_2J_2$; ibid. [3] 1883, **14**, 187 betrifft Bleisilber- und Kupfersilberjodide; Atti Istit. veneto [6] 1885, **3**, 653. Ueber Umwandlungstemperatur bei KNO_3; Nuovo Cimento [3] 1887, **21**, 5. Umwandlungstemperaturen von NH_4NO_3. — [4]) Bull. soc. min. de Fr. 1883, **6**, 181; ibid. 1884, **7**, 478 über AgJ. — [5]) Vergl. Anm. 2; ferner Muthmann, Zeitschr. Kryst. 1890, **17**, 336. Umwandlung des Schwefels. Daselbst auch Litteratur über diesen Stoff. — [6]) Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 106; Mol.-Phys. 1888, 1, 153 bis 161. Bellati u. Romanese, Nuovo Cimento [3] 1887, **21**, 5. — [7]) Auch in seiner Mol.-Phys. 1888, **1**, 160, Anm. setzt Herr Lehmann hinter dem Worte „rhomboëdrische" eingeklammert „tetragonale" (vergl. oben S. 42). Wegen der Analogie mit KNO_3 dürfte eine rhomboëdrische Modification wahrscheinlicher sein. — [8]) Journ. pr. Chem. 1851, **54**, 430 bis 476.

wandlung stattfindet, haben im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit denen beim Frieren und Schmelzen" (l. c., S. 458). Die Parallele wird dann weiter gezogen: „Ein fester Körper kann seine Schmelztemperatur niemals überschreiten, im flüssigen Zustande aber kann er sich unterhalb dieser Grenze nicht nur erhalten, sondern auch bilden." Ganz ähnlich ist auch das Verhalten der „allotropen" Modificationen: „Wenn ein Körper drei allotropische Isomere hat (Frankenheim bezeichnet sie mit α, β, γ und ihre Umwandlungstemperaturen mit $t\alpha$ und $t\beta$), so können in Temperaturen unterhalb $t\alpha$ alle drei bestehen, zwischen $t\alpha$ und $t\beta$ ihrer zwei und oberhalb $t\beta$ nur eine" (l. c., S. 459).

Es ist bereits S. 28 hervorgehoben worden, dass in früheren Zeiten fremde Beimengungen als die Gestalt bedingend angesehen wurden [1]). Das klassischste Beispiel dafür ist der Strontiumgehalt mancher Aragonite. Als gestaltgebend beim Calcit wurde (S. 26) der geringe Gehalt an Mg, Fe u. s. w. betrachtet. Dass dieser Ansicht eine Berechtigung nicht abzusprechen ist, d. h. dass die Gegenwart verwandter Verbindungen in der Lösung eines polymorphen Salzes nicht ohne Einfluss bleiben auf die Gestalt, in welcher es sich ausscheidet, haben beachtenswerthe Versuche von Herrn Herm. Credner [2]) dargethan. Angestellt wurden diese Versuche am Calciumcarbonat, welches als Dicarbonatlösung theils rein, theils unter Hinzufügung von Kalium-, bezw. Natriumsilicat, Strontiumdicarbonat, Gypslösung oder endlich von Bleisalzen (Nitrat, Carbonat) in Anwendung kam. Die Lösungen waren stets kalt und ergaben dennoch Krystalle sowohl von Calcit, als auch von Aragonit. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen fasst der Verfasser wie folgt, zusammen:

„1. Einer und derselben Mineralsubstanz kann durch gewisse Zusätze zu ihren Solutionen der Impuls zur Bildung ganz verschiedener Mineralspecies gegeben werden. 2. Kohlensaurer Kalk, der aus kalter, reiner Lösung von doppeltkohlensaurem Kalke, falls diese nicht allzu stark verdünnt ist, als Kalkspath krystallisirt, nimmt in Folge geringer Zusätze von kohlensaurem Blei, schwefelsaurem Kalke oder kohlensaurem Strontian zum Theil die Gestalt des Aragonits an. 3. Die Verschiedenheit der Temperatur und Stärke der Lösung sind demnach nicht die einzigen Ursachen der Dimorphie des kohlensauren Kalkes [3])." In einigen dieser Versuche hat der Eintritt der Beimengungen in die Zusammensetzung des auskrystallisirten Minerales erwiesen werden können. So wurde spectroskopisch die Gegenwart von Strontium in denjenigen Aragoniten constatirt, die aus einer Lösung sich bildeten, welcher Strontiumdicarbonat zugesetzt wurde. In vielen Fällen dürfte aber die Rolle dieser Beimengungen noch als unerklärt angesehen werden und erinnert an diejenige des Wassers als Lösungsmittels oder jener verschiedenartigen Vermittler bei der Bildung neuer Verbindungen, welche die Franzosen

---

[1]) H. J. Brooke, Edinb. philos. Journ. 1825, 12, 1 bis 14. — [2]) Ber. math. phys., Leipzig 1870, 22, 99; ausführlicher: Journ. f. pr. Chem. 1870, [2] 2, 292. — [3]) Journ. f. pr. Chem. 1870, [2] 2, 317; Ber. math. phys., Leipzig 1870, 22, 101. Ausserdem stellt Verfasser einen oben nicht wiedergegebenen Satz auf, welcher die Beeinflussung der Krystallgestalt und den Flächenreichthum eines Minerals in Folge von gewissen Zusätzen zu den Solutionen betrifft. Diese Erscheinung ist nicht neu (vergl. S. 6, Anm.), aber vom Verfasser an neuen Beispielen bestätigt.

so treffend als „agents minéralisateurs“ bezeichnen und die sich dadurch auszeichnen, dass sie nach stattgehabter Reaction unverändert bleiben.

Aus Obigem ist schon zu entnehmen, dass beim Entstehen der einen oder anderen heteromorphen Modification eines Körpers der Zustand der Concentration einer Lösung von wesentlichem Einfluss ist. Es mag daran erinnert werden, dass Haidinger[1]) $ZnSO_4 . 7H_2O$ aus verdünnteren Lösungen in der bekannten rhombischen, aus concentrirten in der monoklinen Form erhielt. G. Rose[2]), der, durch Versuche von Becquerel[3]) angeregt, die seinigen vom Jahre 1837 über die Bedingungen bei der Entstehung der einen oder anderen Form des Calciumcarbonates wieder aufnahm, kam zum Schluss, dass verdünntere kalte Lösungen von Na_2CO_3 und $CaCl_2$ Aragonit, dagegen concentrirte Lösungen in der Wärme (wenn wohl verschlossen) Calcit liefern können. Herr Credner[4]) hat in Folge dessen darauf hingewiesen, dass der aus früheren Versuchen G. Rose's abgeleitete Satz nunmehr folgendermaassen lauten müsse: „Aus kalter Lösung scheidet sich Kalkspath aus, falls sie nicht zu sehr verdünnt ist, — aus warmer Aragonit, falls die Verdunstung eine ungehinderte ist; sind die genannten Bedingungen nicht gegeben, so entsteht in ersterem Falle Aragonit, im zweiten Kalkspath.“ Ob dieser Satz in dieser Fassung nunmehr ganz richtig die Bedingungen ausdrückt, mag dahingestellt bleiben. Zu erinnern ist jedenfalls daran, dass es, wie gleich gezeigt werden wird, nicht gleichgültig ist, welche Substanzen mit einander in Reaction treten, und dass bei den ersten Versuchen von G. Rose $CaCO_3$ in CO_2-haltigem Wasser, bezw. $CaCl_2$ und $(NH_4)_2CO_3$ in Anwendung kamen, während bei den späteren letzteres durch Na_2CO_3 ersetzt wurde. Daher hat Bischof[5]) nicht Unrecht, wenn er sagt, dass die Bedingungen, unter welchen der kohlensaure Kalk sich theils als Kalkspath, theils als Aragonit abscheidet, bis jetzt noch unbekannt sind. — Vielleicht die eingehendsten Versuche über die Entstehung verschiedener heteromorpher Modificationen bei verschiedener Concentration der Lösungen verdanken wir Herrn Lecoq de Boisbaudran[6]). Sie wurden an den Vitriolen mit 7, 6 und $5H_2O$ angestellt und hierfür in den meisten Fällen übersättigte Lösungen angewandt. Die verschiedenen Modificationen krystallisirten nach einander aus, entweder spontan oder bei Zusatz desjenigen Salzes (in festem Zustande), in dessen Form die Krystallisation bezweckt war. Im letzteren Falle gab sicherlich das zugesetzte Salz den „Impuls“ zu einer auch dem gelösten Salze selbst nicht fremden Molekularanordnung: es ist für dieses „formangebend“ gewesen, hat ihm, wie man früher sagte, „seine eigene Gestalt aufgezwungen“. Bemerkenswerth ist es, dass fast durchgängig die zu Anfang sich ausscheidende Modification die

---

[1]) Pogg. Ann. 1827, 11, 177. Ein Ergebniss, welches mit den weiter angeführten Versuchen von Herrn Lecoq de Boisbaudran übereinstimmt. — [2]) Berl. Akad. Monatsb. 1860, 365 und 575. — [3]) Mém. Acad. sc. 1853, 23, 376 u. 395. Zur Erhaltung von Calcit wurde eine schwache (2° areometr.) Lösung von $NaHCO_3$ durch Gyps zersetzt. Aragonit entstand bei Anwendung einer wenigstens 5gradigen Lösung. Eine 10gradige K_2CO_3-Lösung lieferte aber wieder nur Calcit. — [4]) Journ. f. pr. Chem. 1870 [2], 2, 298. — [5]) Lehrb. chem. und phys. Geologie, 2. Aufl., 1864, 2, 119. — [6]) Ann. chim. phys. 1866 [4], 9, 173; ibid. 1869 [4], 18, 246; Bull. soc. chim. 1867 [2], 8, 3 und 65; ibid. 1868 [2], 9, 191; Compt. rend. 1868, 66, 497; Jahresb. Chem. 1867, 152; 1868, 45. Aehnliche Versuche stellte J. M. Thomson (Journ. chem. soc. 1879, 196) an.

weniger stabile, vergänglichere war und von der später sich bildenden stabileren aufgezehrt wurde. Bei der Abscheidung von Salzen mit verschiedenem Wassergehalte waren die zuletzt gebildeten nicht immer die wasserreicheren. Im Gegentheil, fand manchmal genau das Umgekehrte statt. So entstanden in übersättigten Lösungen von $MgSO_4 . 7 H_2O$ nach einander tetragonale Krystalle mit $6 H_2O$, monokline mit $6 H_2O$, monokline mit $7 H_2O$ und endlich die gewöhnlichen rhombischen mit $7 H_2O$. Umgekehrt, aus Lösungen von Kobaltvitriol schied sich zuerst das unbeständige rhombische Salz mit $7 H_2O$, darauf das monokline mit $6 H_2O$ und zuletzt wiederum das stabile ebenfalls monokline mit $7 H_2O$. Aus einer übersättigten Kupfervitriollösung schied sich das wasserärmste Salz mit $5 H_2O$ ganz zuletzt aus, aber wiederum ist es bekanntlich das widerstandsfähigste. Man möchte fast glauben, dass der labile Zustand einer übersättigten Lösung zunächst die Bildung labiler, unbeständiger Formen begünstigt!

Auf Grund des oben erwähnten Umstandes, dass fremde Beimengungen in der Lösung zur Entstehung abweichender Modificationen beitragen, könnte die Vermuthung nahe liegen, dass auch das Lösungsmittel selbst nicht ohne Einfluss in dieser Beziehung bleiben müsse. Darauf gerichtete Versuche scheinen nicht zahlreich zu sein, indessen dürfte auch hierfür ein Beispiel genügen, zumal hier die Absicht nicht besteht, alle bekannten Fälle zu registriren, sondern die Behauptungen durch Belege zu stützen. Ein geeignetes Beispiel liefert der Schwefel, dessen verschiedene Modificationen nicht durch bestimmte Temperaturen allein hervorgebracht werden [1]). In einer interessanten Arbeit über die Modificationen des Schwefels und des Selens von Herrn W. Muthmann [2]) finden sich zahlreiche Angaben hierüber. So erhält man aus Auflösungen von Schwefel in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Toluol, unter gewissen Bedingungen auch in Schwefelkohlenstoff die zweite und die dritte Modification, während für gewöhnlich sich daraus die erste Modification ausscheidet. Aus Terpentin erhielt Herr Muthmann die drei ersten Modificationen, aus Alkohol die erste und dritte, aus alkoholischem Ammoniumpolysulfid die dritte und vierte, endlich die dritte Modification allein aus Benzol, aus H_2S_2 mit Aether, aus $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ und $HKSO_4$, aus S_2Cl_2 bezw. S_2Br_2 in feuchter Luft, aus S_2Cl_2 und $CH_3 . OH$, aus Calciumpolysulfid mit Salzsäure, aus Schwefelkohlenstoff durch Fällen mit Aether.

---

[1]) Bekanntlich ist es gelungen bei hohen Temperaturen, aus Schmelzfluss und durch Sublimation sogar, nicht nur monoklinen (zweite Modification), sondern auch rhombischen Schwefel zu erhalten. Vergl. Brame, Compt. rend. 1851, **33**, 538; 1853, **37**, 334. Daubrée, Ann. des mines 1852 [5], **1**, 121. O. Silvestri bei vom Rath, Pogg. Ann. Ergbd. **6**, 356, 1874. G. vom Rath, Verh. naturhist. Ver. Bonn, Sitzungsb. d. niederrh. Ges. 1875, 299, wo auch von der älteren (nicht veröffentlichten?) Darstellung durch Jacob die Rede ist. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 337, wo übrigens nicht erwähnt sind: Pasteur, Compt. rend. 1848, **26**, 48 und Ann. chim. phys. 1848 [3], **24**, 459. Betrifft Schwefel der ersten und zweiten Modification aus CS_2 bei freiwilliger Verdunstung und gewöhnlicher Temperatur. Pasteur vermuthet allerdings veränderte Concentration der Lösung. Maquenne, Compt. rend. 1885, **100**, 1499. Frankenheim (Journ. f. pr. Chem. 1839, **16**, 5) hatte schon bemerkt, dass die zweite Modification nicht nur aus dem Schmelzfluss entsteht, sondern auch „wenn er (der Schwefel) in einer seinem Schmelzpunkte nahen Temperatur aus seinen Auflösungen präcipitirt oder sublimirt wird“.

Anhangsweise mag hier noch einer Erscheinung Erwähnung geschehen, welche flüchtig bereits berührt worden ist (S. 30), obwohl dieselbe nicht als „Bedingung" der Bildung heteromorpher Modificationen angesehen werden kann, vielmehr von mehreren Seiten als Ursache der Polymorphie von Verbindungen geltend gemacht wurde. Ich meine die Thatsache, dass polymorphe (allotrope) Grundstoffe manchmal auch polymorphe Verbindungen liefern. Eine allgemeine Bedeutung ist dieser Thatsache nicht beizumessen, weil genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer mehr als zufälligen Gültigkeit fehlen. Es war wohl zuerst Berzelius[1]), der die Entdeckung der beiden Modificationen des Schwefels und die Untersuchungen Frankenheim's dazu benutzte, um die längst bekannte Dimorphie des Eisendisulfides (Pyrit und Markasit) zu erklären: er nahm an, dass in dem einen dieser Minerale das Eisen mit $S\alpha$ (nach Frankenheim), in dem anderen mit $S\beta$ verbunden sei. Er wollte sogar diesen Zusammenhang zwischen Grundstoffen und Verbindungen so sehr verallgemeinern, dass er eine Allotropie bei 21 Elementen nachgewiesen zu haben glaubte[2]). Breithaupt[3]) ging noch weiter und meinte, dass die Form des Schwefels sich auf seine Verbindungen übertrage, indem z. B. der Arsenopyrit rhombisch, der Plinian monoklin sei, wie der Schwefel selbst. Dieses Beispiel Breithaupt's ist nun inzwischen hinfällig geworden, denn die Identität des Plinians mit dem Arsenopyrit ist jetzt erwiesen[4]); aber eine völlige Abweisung der Möglichkeit der Uebertragung der Eigenschaft, polymorph zu sein, von den Grundstoffen auf ihre Verbindungen wäre vielleicht verfrüht und daher unberechtigt. Giebt es doch, wie weiter gezeigt werden wird, Eigenschaften, die sich auf ganze Reihen verwandter Verbindungen erstrecken, wie z. B. geometrische Aehnlichkeiten in gewissen Zonen ihrer Krystalle, oder Fälle von optisch activen Körpern, die diese Eigenschaft auf ihre Derivate übertragen und zwar unter Beibehaltung des Sinnes der Drehung der Polarisationsebene. Endlich hat Carius[5]) gezeigt, dass physikalisch-isomere Modificationen organischer Körper Abkömmlinge liefern können, welche zu einander in demselben Verhältnisse der physikalischen Isomerie stehen.

---

[1]) Berz. Jahresber. 1841, **20**, 2. Abth., 12; 1844, **23**, 44; 1845, **24**, 32; Pogg. Ann. 1844, **61**, 1. — [2]) Dass hierin nur eine scheinbare Erklärung der Polymorphie verschiedener Verbindungen enthalten ist, liegt auf der Hand: ist die Polymorphie eine so allgemeine Erscheinung, so wäre es nicht einzusehen, warum sie lediglich auf die Elemente allein beschränkt bleiben sollte! Berzelius, dessen Urtheilsschärfe nicht zu leugnen ist, verfällt hier in denselben Fehler, den er bei L. A. Buchner (Betrachtungen über die isomerischen Körper, sowie über die Ursachen der Isomerie, Nürnberg 1836) rügt. Als dieser die Ursache der Isomerie „auf einem in das Wesen der Materie eingreifenden dynamischen Process" beruhend bezeichnet, bemerkt Berzelius treffend: „was, wie mir vorkommt, ebenso viel heisst, als es ganz unerklärt lassen" (Berz. Jahresb. 1838, **17**, 63). Eine ähnliche Verallgemeinerung, jedoch nicht als Erklärung der Thatsachen, machte auch Frankenheim: „. . . und man würde vielleicht nicht übertreiben, wenn man behauptete, es könne ein Körper von jeder quantitativen Zusammensetzung in einer jeden Ordnung (d. h. Grundform) krystallisiren" (Journ. f. pr. Chem. 1842, **26**, 286). Allerdings ist dies nicht ausgeschlossen! — [3]) Mineralogische Studien, B. u. H. Ztg. 1866, **25**, 168; Pogg. Ann. 1846, **69**, 430. — [4]) G. Rose, Pogg. Ann. 1849, **76**, 75. Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 430. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 1864, **130**, 237.

Physikalische Verschiedenheiten heteromorpher Modificationen.

Specifisches Gewicht. Löslichkeit. Schmelzpunkt. Härte.

Das verschiedene physikalische Verhalten der heteromorphen Modificationen kann vorläufig nicht erschöpfend behandelt werden. Bei manchen dieser Eigenschaften fehlen genaue Beobachtungen, einige andere (wie z. B. die Härte) zeigen wegen der Rohheit der üblichen Methode nur dann merkliche Unterschiede, wenn sie erheblich sind. Das specifische Gewicht, welches innerhalb einer Species oft ziemlich stark schwankt, ist nicht immer charakteristisch und es kommt wohl auch vor, dass die Variationen desselben bei der einen heteromorphen Modification innerhalb derjenigen der anderen fallen. Trotzdem scheint eine gewisse Gesetzmässigkeit zu bestehen, auf welche Herr G. Tschermak hingewiesen hat[1]). Bei organischen Verbindungen fehlen Angaben über das specifische Gewicht oft ganz, bei den unorganischen, zumal den natürlichen Verbindungen (Mineralen) — über den manchmal sehr hoch liegenden Schmelzpunkt. Auf die Verschiedenheit in der Löslichkeit ist wenig Acht gegeben worden. Bei den allotropen Elementen ist zwar auf die abweichende Neigung, mit einem und demselben anderen Elemente Verbindungen einzugehen, hingewiesen worden[2]), einen zahlenmässigen Ausdruck hat diese Eigenschaft aber nicht gefunden. Man redet wohl von leichterer Verbrennlichkeit des Diamanten im Vergleich mit derjenigen des Graphites, umgekehrt, von der Oxydirbarkeit des Graphites zu Graphitsäure durch $KClO_3$ und HNO_3 und der Unveränderlichkeit des Diamanten bei gleicher Einwirkung[3]), aber alle diese Angaben sind wenig präcise.

Unter solchen Umständen eine Vollständigkeit der vorhandenen Angaben zu erstreben, wäre kaum lohnend. Es mögen daher nur einige Beispiele folgen.

In der folgenden Tabelle sind die specifischen Gewichte der verschiedenen Modificationen einiger polymorpher Körper zusammengestellt. Sie sind einer Arbeit M. Websky's[4]) entnommen. Wo dies nicht der Fall war, ist der Name des Beobachters beigefügt, dessen diesbezügliche Arbeit in der Zusammenstellung der gegenwärtig bekannten polymorphen Substanzen (S. 35 ff.) aufgeführt ist. Um nicht zwei gesonderte Tabellen geben zu brauchen, ist hier zugleich auch die Härte mit berücksichtigt und sind die darauf bezüglichen Zahlen meist ebenfalls derselben Arbeit Websky's entnommen.

---

[1]) Wien. Akad. Sitzungsber. 1862, 45, 2. Abth., 603 bis 626. — [2]) Berzelius, Pogg. Ann. 1844, 61, 1 ff. — [3]) Vergl. darüber Michaelis (Graham-Otto), Anorg. Chem., 5. Aufl., 2. Abth., 1881, S. 811 ff. — [4]) Mineralogische Studien, 1. Theil: „Die Mineralspecies nach den für das specif. Gewicht derselben angenommenen und gefundenen Werthen", Breslau 1868.

Formel	Name der Substanz	Specifisches Gewicht	Härte	Beobachter
S	Schwefel, rhombisch . .	1,9 —2,1	1,5—2,5	
	„ monoklin . .	1,99—2,01	—	
As	Arsen	5,7 —5,8	3,5	
	Arsenolamprit	5,3 —5,5	2	Hintze
C	Diamant	3,5 —3,6	10	
	Graphit	1,9 —2,2	0,5—1	
Zn S	Sphalerit	3,9 —4,2	3,5—4	
	Wurtzit	3,98	3,5—4	
Hg S	Cinnabarit	8,0 —8,2	2 —2,5	
	Metacinnabarit	7,81	3	Penfield
FeS_2	Pyrit	4,9 —5,2	6 —6,5	
	Markasit	4,65—4,88	6 —6,5	
As_2O_3	Arsenit	3,6 —3,7	1,5	
	Claudetit	3,85	2,5	
Sb_2O_3	Valentinit	5,6	2,5—3	
	Senarmontit	5,22—5,30	2 —2,5	
SiO_2	Quarz	2,65	7	
	Tridymit	2,28	7	vom Rath
	Cristobalit	2,34	6 —7	Mallard
TiO_2	Anatas	3,83—3,93	5,5—6	
	Brookit	3,85—4,22	5,5—6	
	Rutil	4,2 —4,3	6 —6,5	
	Edisonit	4,26	6	Des Cloizeaux
$CaCO_3$	Calcit	2,6 —2,8	3	
	Aragonit	2,9 —3,0	3,5—4	
Al_2SiO_5	Andalusit	3,1 —3,2	7 —7,5	
	Sillimanit	3,2 —3,3	6 —7	
	Cyanit	3,5 —3,7	5 —7	

Nicht unerwähnt dürfen hier die interessanten Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten der heteromorphen Modificationen je eines und desselben Körpers bleiben, auf welche Herr G. Tschermak in der soeben citirten geistreichen Arbeit aufmerksam gemacht hat. Ausgehend von Vergleichen, auf welche wir später im Kapitel über den Isomorphismus zurückkommen werden, gelangt der Verfasser zum Schluss, dass das specifische Gewicht heteromorpher Modificationen von dem Krystallsystem, welchem sie angehören, nicht unabhängig ist, dass es vielmehr in jedem folgenden Systeme der Reihe: α-regulär, hexagonal, monoklin, rhombisch, tetragonal, β-regulär grösser, als im vorhergehenden ist. Dabei gehören unter „α-regulär" Verbindungen ungeradwerthiger und unter „β-regulär" solche geradwerthiger Atome. Wirft man einen Blick auf vorstehende Tabelle, so wird man sich in der That überzeugen, dass diese Gesetzmässigkeit zutrifft für

Schwefel	monoklin	und		rhombisch,
Graphit	(hexagonal)	„	Diamant	(β-regulär),
Wurtzit	(„)	„	Sphalerit	(β-regulär),
Markasit	(rhombisch)	„	Pyrit	(β-regulär),
Senarmontit	(α-regulär)	„	Valentinit	(rhombisch),
Brookit	(rhombisch)	„	Rutil	(tetragonal),
Calcit	(hexagonal)	„	Aragonit	(rhombisch) u. s. w.

Hingegen scheint sie für viele andere Fälle keine Gültigkeit zu haben. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, dass bei eingehenderer Prüfung der inzwischen so zahlreich gewordenen Fälle von Polymorphismus man auf eine ähnliche Beziehung stossen wird, wenn auch ihr Ausdruck nunmehr eine veränderte Fassung erhalten müsste.

Vorstehende Tabelle lässt zugleich eine Beziehung zwischen dem specifischen Gewichte und der Härte erkennen, welche Herr Schrauf[1]) als eine gesetzmässige bezeichnet und (l. c. 69 bezw. 422) mit den Worten „die Härte allotroper Körper ist deren Dichte proportional" zum Ausdruck gebracht hat. Dass zwei solche Eigenschaften, wie Härte und specifisches Gewicht, nicht völlig von einander unabhängig sind, lässt sich gewiss von vornherein denken, ob man aber auf Grund nur weniger Beobachtungen zu einer Verallgemeinerung berechtigt ist, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls zeigt unsere Tabelle neben Uebereinstimmungen mit dem Schrauf'schen Gesetze auch demselben widersprechende Fälle, so z. B. HgS, Al_2SiO_5 u. s. w.

Es hat auch sonst nicht an Versuchen zur Auffindung von Gesetzmässigkeiten in Betreff der specifischen Gewichte gefehlt. So hat Herr Felix Kreutz[2]), unter der Annahme, dass heteromorphe Modificationen ebenso durch Zug oder Druck, wie durch Temperaturänderungen in einander übergehen können, unternommen, zu untersuchen, ob zwischen zwei oder mehreren heteromorphen Modificationen nicht ähnliche Beziehungen sich herausstellen, wie zwischen den Zuständen eines Körpers vor und nach der Einwirkung einer Zugkraft. Sind die Dimensionen zweier verschiedenen Modificationen angehörender Krystalle von gleichem absolutem Gewichte und das specifische Gewicht der einen bekannt, so lässt sich das specifische Gewicht der anderen berechnen. Es stellt sich jedoch dabei heraus, dass, wenn durch stetige Ausdehnung die eine Modification in die andere übergehen kann, die Ausdehnungscoëfficienten der beiden Körper gleich sein müssten, was thatsächlich nicht zutrifft. Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten specifischen Gewichte beruht wohl auf dieser unzulässigen Annahme.

„Auf Grund der unerwiesenen Annahme: die Atomvolumina heteromorpher Körper seien gleich" leitet Herr Schrauf[3]) polymere chemische Formeln solcher polymorpher Verbindungen ab, wie TiO_2, SiO_2, $CaCO_3$, und gelangt zu den Ausdrücken:

Anatas $Ti_{40}O_{80}$ Brookit $Ti_{43}O_{86}$ Rutil $Ti_{44}O_{88}$
Quarz Si_6O_{12} Asmanit Si_5O_{10}
Calcit $Ca_9C_9O_{27}$ Aragonit $Ca_{10}C_{10}O_{30}$

---

1) Physik. Mineralogie 1868, 2, 69 u. Pogg. Ann. 1868, 134, 417. — 2) Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 236. — 3) Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 433. Darin sind auch die früheren, dasselbe Thema behandelnden Arbeiten desselben Verfassers citirt.

In diesen Formeln findet der Autor zugleich einen Hinweis auf den Symmetriegrad, welchem die Krystalle der betreffenden Körper angehören. So sind ihm die Formeln für Anatas und Rutil eine Andeutung auf die Vierzähligkeit im tetragonalen System; die durch 3 dividirbaren Formeln von Quarz und Calcit zugleich ein Bild der Dreizähligkeit im hexagonalen System. — Weitere Annahmen führen den Autor dahin, den einzelnen Atomen oder Radicalen gewisse axiale Lagerungen zuzuschreiben, aus denen mit Hülfe der von Hinrichs eingeführten „Atometer" — lineares Atommaass — die geometrischen Constanten der Krystalle berechnet werden. Die Rechnung stimmt mit der Beobachtung überein bis auf eine sich häufig als nothwendig erweisende Multiplication der erhaltenen Werthe mit, allerdings meist einfachen, aus dem Vergleich beider Zahlen sich ergebenden Factoren.

Bezüglich der Verschiedenheit des Schmelzpunktes bei polymorphen Körpern möge hier auf das S. 31 ff. Gesagte, auf die Ausführungen des Herrn Lehmann[1]) und auf die obige tabellarische Zusammenstellung (S. 49 ff. u. 55 ff.), in welcher für die organischen Verbindungen nach Möglichkeit das darüber Bekannte eingetragen ist, verwiesen werden. Es stellt sich heraus, dass monotrope Modificationen je ihren eigenen Schmelzpunkt besitzen, wobei die labile nach Herrn Lehmann's Beobachtungen stets einen niedereren als die stabile aufweist. Bei enantiotropen Körpern ist es im Gegentheil „in der Mehrzahl der Fälle unmöglich, beide Modificationen bis zum Schmelzen zu erhitzen, vielmehr findet gewöhnlich schon zuvor Umwandlung der einen in die andere Modification statt" (Lehmann, l. c. 191). Zu den nicht zahlreichen Fällen von Enantiotropie, bei denen jede der Modificationen ihren eigenen Schmelzpunkt hat, gehört der Schwefel, was bereits Wöhler[2]) vermuthete. Seine rhombische Modification schmilzt bei 114,5°, während die monokline den Schmelzpunkt 120° besitzt. Die Umwandlungstemperatur liegt aber niedriger: bei 95,6° (Lehmann, l. c.).

Das Verhalten der heteromorphen Modificationen Lösungsmitteln gegenüber ist vielleicht an keiner Substanz so eingehend untersucht worden wie am Calciumcarbonat durch G. Rose[3]).

Nachdem schon Vauquelin[4]) die Verschiedenheit der Löslichkeit des Calcits und des Aragonits in Salzsäure beobachtet und die Zeiten, welcher gleiche Mengen beider Minerale zur Auflösung bedürfen, im Verhältniss 16 : 25 bestimmt hatte, unternahm es G. Rose, das Verhalten dieser Körper gegen verschiedene Lösungsmittel einer genauen Prüfung zu unterziehen. Er füllte je zwei Gläschen mit gleichen Mengen von Lösungsmittel — verdünnte Salzsäure, verdünnte Essigsäure, kalt gesättigte Lösungen von NH_4Cl, NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ — und hängte an einem Haare gewogene Mengen von Calcit und Aragonit hinein. Er liess dieselben eine bestimmte Zeit in der Flüssigkeit verweilen, zog sie darauf gleichzeitig aus den Gläschen heraus und wog sie nach sorgfältigem Waschen und Abtrocknen wieder. Das Material bestand aus durchsichtigem Calcit und ebenfalls durchsichtigem Aragonit von Bilin. Setzt

---

[1]) Mol.-Phys. 1888, **1**, 191, 193, 687. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1842, **41**, 155. — [3]) Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde, 1. Abh. Abh. Akad. Berlin 1856, S. 13 ff. — [4]) Ann. chim. 1814, **92**, 313.

man den Gewichtsverlust, welchen der Calcit in der Zeit Z — in Minuten und Secunden — erlitten hat, stets gleich 100, so ergeben sich für denjenigen des Aragonits in derselben Zeit die unter V angegebenen Zahlen:

Nr. des Versuches:	Lösungsmittel:	Z:		V:
1	Salzsäure	6′	5″	70,73
2	„	3	35	72,64
3	„	1	45	80,00
4	„	0	34	45,51
5	„	0	22	54,96
6	„	0	20	74,38
7	„	0	20	59,76
8	„	0	20	76,15
1	Essigsäure	4	3	45,45
2	„	7	39	43,90
1	Chlorammonium	191	30	40,66
2	„	42	30	75,75
	Ammoniumnitrat	115	45	95,71
	Ammoniumsulfat	115	45	88,89

Da sich aus den ersten Versuchen ergab, dass verdünntere Salzsäure (Versuch 1 bis 3) und Essigsäure (Versuch 1) verhältnissmässig mehr Aragonit auflösen, als weniger verdünnte Säuren (Versuch 4 und 5 bezw. Versuch 2) stellte G. Rose noch weitere an, bei denen die käufliche Salzsäure einmal gar nicht (Versuch 6), dann mit einem gleichen (Versuch 7) und endlich mit einem dreifachen (Versuch 8) Volum Wasser verdünnt wurde. Die viermal schwächere Säure zeigte auch hier eine grössere Auflösungsfähigkeit, als die zweimal schwächere; auffallender Weise kam ihr aber die unverdünnte Säure in ihrer Wirkung fast gleich. Ferner wurde festgestellt, dass heisses Chlorammonium (Versuch 2) mehr Aragonit auflöste, als kaltes (Versuch 1). — Aus diesen Versuchen zieht G. Rose den Schluss, dass die geringere Angreifbarkeit des Aragonits durch alle zur Anwendung gelangten Lösungsmittel „offenbar von der grösseren Härte und dem grösseren specifischen Gewichte des Aragonits im Vergleich zum Kalkspath abhängt“. — Ob auch bei anderen polymorphen Körpern die härtere und specifisch schwerere Modification einen energischeren Widerstand zersetzenden Wirkungen leistet, ist wohl nicht untersucht worden. Jedenfalls ist es aber auffallend, dass der Aragonit, der unter dem Einfluss der Wärme leicht die ursprüngliche Molekularanordnung aufgiebt, um diejenige des Calcits anzunehmen, sich chemischen Agentien gegenüber im Vergleich mit diesem beständiger erweist.

Geometrische und physikalische Beziehungen heteromorpher Modificationen.

Auf die Verwandtschaft der Gestalten der heteromorphen Modificationen hat Herr Pasteur hingewiesen[1]), nachdem schon einige Jahre vorher Aug. Laurent Andeutungen in gleichem Sinne gemacht[2]) und Mitscherlich[3]) die Aehnlichkeiten der beiden Formen des Kaliumsulfates beobachtet hatte. Diese selbe Erscheinung ist später von Herrn A. Scacchi[4]) eingehend besprochen und mit dem Namen Polysymmetrie belegt worden. Von der Arbeit des Herrn Pasteur ist bereits S. 30 die Rede gewesen. Es mag hier nur hinzugefügt werden, dass die Vergleiche der Gestalten ziemlich willkürlich, oft ohne auf die Symmetrieverhältnisse zu achten, geschehen sind; auch sind die angeführten Beispiele gegenwärtig nicht mehr alle zutreffend, weil durch die Fortschritte der analytischen Methoden manches, was früher für chemisch identisch galt, jetzt als von durchaus verschiedener Zusammensetzung angesehen wird. Aehnlichen Irrthümern begegnet man auch in den Arbeiten von Auguste Laurent. Was seine Deutungen der vermeintlichen zwei verschiedenen Gestalten, in welchen das Monochlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7Cl.Cl_4$, vorkommen soll, anbetrifft, so hat Herr Hintze[5]) diese Angaben bereits richtig gestellt. Indessen, sei dem wie es will, diesen zwei französischen Forschern gebührt das Verdienst, auf die Gestalt- und Winkelähnlichkeiten bei polymorphen Körpern zuerst aufmerksam gemacht zu haben. Herr A. Scacchi beobachtete, ausser den meist auf gewisse Zonen beschränkten Winkelähnlichkeiten, bei den von ihm als polysymmetrisch bezeichneten Substanzen noch analoge Spaltbarkeit und die Neigung, mit einander parallel zu verwachsen, d. h. in solcher Weise, dass die, wenn auch verschiedenen Systemen angehörenden, in ihrem Habitus aber einander entsprechenden Formen, soweit wie es die verschiedene Symmetrie zulässt, zu einander parallele Stellungen annehmen. Die Dimorphie unterscheidet der Verfasser von der Polysymmetrie, weil seiner Meinung nach die drei für letztere charakteristischen Merkmale bei ersterer nicht auftreten. Man sieht, es liegt eine gewisse Willkürlichkeit in dieser Auffassung und einer auf derselben gegründeten Theilung der

---

[1]) „Une première propriété commune aux substances dimorphes: c'est que l'une des deux formes qu'elles présentent est une forme limite, une forme en quelque sorte placée à la séparation de deux systèmes, dont l'un est le système propre de cette forme, et l'autre le système dans lequel rentre la seconde forme de la substance." Compt. rend. 1848, **26**, 353. Ausführlich in Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 267. Die Beispiele sind zum Theil recht ungünstig gewählt; der rhombische Schwefel wird als tetragonal („prisme rectangulàre droit") betrachtet; Symmetrieverhältnisse werden vernachlässigt; Körper von abweichender Zusammensetzung (z. B. Granat und Vesuvian) für dimorphe Modificationen derselben Substanz angesehen. — [2]) Compt. rend. 1842, **15**, 350; 1845, **20**, 357; 1848, **26**, 362. — [3]) Pogg. Ann. 1843, **58**, 468. — [4]) Sulla poliedria delle facce dei cristalli. Mem. R. Accad. Torino 1862 [2], **21**, speciell S. 60 des Sonderabdruckes; Rendic. R. Accad. Napoli Maggio 1862 (ist mir nicht zugänglich gewesen). Della polisimmetria dei cristalli, ibid. 1863, **1**, Nr. 11; Sonderabdruck S. 1 bis 120. — [5]) Pogg. Ann. 1874, Ergbd. **6**, 177.

polymorphen Substanzen in zwei Gruppen, deren Unterschied lediglich darin bestehen würde, dass bei den einen die heteromorphen Modificationen eine grössere Aehnlichkeit in ihrer Molekelform und ihren Cohäsionsverhältnissen aufweisen, als bei den anderen. Zu den polysymmetrischen Körpern rechnet Herr Scacchi das Kaliumsulfat, das Kaliumchromat, Orthoklas und Albit, das Strontiumditartrat, $H_2Sr(C_4H_4O_6)_2 . 4 H_2O$, das Natriumditartrat, $HNaC_4H_4O . 2 H_2O$, das Nickelsulfat, $NiSO_4 . 6 H_2O$. Da aber Analogieen in Form und Spaltbarkeit auch bei den Modificationen vieler anderer polymorpher Körper beobachtet wurden, so könnte die Reihe der „polysymmetrischen“ Substanzen beliebig vergrössert werden, falls es immer gelänge, die verschiedenen Modificationen in orientirter Lage zu finden. Wenn dies nicht durchgängig der Fall ist, so dürfte es hauptsächlich an dem Umstande liegen, dass es nicht immer glückt, die Modificationen neben einander zu erhalten. Frankenheim und Herr Lehmann[1]) haben aber an mehreren Beispielen gezeigt, dass, wenn eine Modification in die andere übergeht, sie gegen einander orientirt sind. Auch aus der citirten Arbeit des Herrn Klein[2]) über die Umwandlung des Aragonits in Calcit geht deutlich hervor, dass die Hauptaxe des letzteren genau die Lage einnimmt, welche ursprünglich der Verticalaxe des Aragonits zukam. Beim Uebergang des rhombischen Tridymits in den hexagonalen wird ebenfalls die optische Mittellinie des ersteren zur optischen Axe des zweiten. Dergleichen Fälle sind noch mehr bekannt.

Ueberhaupt ist die analoge optische Orientirung bei heteromorphen Modificationen von ähnlichem krystallographischen Typus eine häufige Erscheinung. Tritt z. B. die Winkelähnlichkeit zwischen einem rhombischen und einem hexagonalen Körper von gleicher Zusammensetzung dadurch hervor, dass der Winkel einer primatischen Gestalt des ersteren nahezu 120° beträgt, so ist oft die Axe dieses Prismas zugleich erste Mittellinie, d. h. halbirende des spitzen Winkels der optischen Axen, während die Zonenaxe eines jeden hexagonalen Prismas naturgemäss mit der optischen Axe zusammenfällt. Oft geht bei rhombischen Körpern dieser Art die Nachahmung der hexagonalen Symmetrie insofern noch weiter, als sie einen recht kleinen Winkel der optischen Axen besitzen, welcher an die optische Einaxigkeit eines hexagonalen Körpers erinnert. Herr Schrauf[3]) machte die Beobachtung, dass überhaupt rhombische Krystalle von hexagonalem Typus eine Beeinflussung ihrer optischen Elasticitätsaxen durch die Krystallgestalt zeigen. Wenn das Maximum der Elasticität mit der Zonenaxe des nahezu 120° messenden Prismas zusammenfällt, so sind mittlere und kleinste Elasticität, oder, was dasselbe ist, der mittlere und der grösste Brechungsexponent fast gleich. Oft ist bei heteromorphen Modificationen auch der Sinn der Doppelbrechung der gleiche, d. h. die sich entsprechenden Richtungen (z. B. erste Mittellinie eines rhombischen Krystalls und optische Axe eines hexagonalen Krystalls) sind beide entweder Richtungen der grössten oder der kleinsten optischen Elasticität.

---

[1]) Mol.-Phys. 1888, 1, 398 bis 404 sind mehrere solche Beispiele angeführt. — [2]) Vergl. Anm. 8 a. S. 59. — [3]) N. Jahrb. Min. 1865; Derselbe, Physik. Mineralogie 2, 302 (Wien 1868); Derselbe, Journ. pr. Chem. 1861, 83, 360.

Einige Beispiele werden diese geometrischen und optischen Beziehungen heteromorpher Modificationen am besten erkennen lassen. — Dieselben sind beliebig herausgegriffen aus der Reihe der besser studirten Körper; manche absichtlich zu dem Zwecke gewählt, um sowohl Aehnlichkeiten, als auch Unterschiede hervortreten zu lassen. Noch grössere, fast bis zur Identität sich steigernde Aehnlichkeiten findet man bei den Gliedern der Feldspathgruppe, wo Orthoklas und Mikroklin einerseits, Natronorthoklas, Natronmikroklin und Albit andererseits geometrisch kaum von einander zu unterscheiden sind und nur im optischen Verhalten Abweichungen zeigen. Wollte man endlich dem Begriff des Polymorphismus weitere Grenzen gewähren, so könnte man als dimorph alle jene Körper bezeichnen, welche geometrisch enantiomorph sind. Hierzu würden dann die plagiëdrischen Hemiëder und die Tetartoëder des regulären, die trapezoëdrischen Tetartoëder des hexagonalen, die trapezoëdrischen Hemiëder des tetragonalen, die sphenoïdischen Hemiëder des rhombischen, endlich die Hemimorphieen des monoklinen Systems gehören. Die rechten und linken Körper dieser Reihen unterscheiden sich aber in ihren geometrischen Constanten absolut nicht; abweichend sind sie nur durch ihre entgegengesetzte Ausbildung, und in manchen Fällen auch noch dadurch, dass sie entweder im festen Zustande als Krystalle oder in Lösung in entgegengesetztem Sinne circularpolarisirend sind.

Zu der nachstehenden Tabelle selbst sei bemerkt, dass in derselben, wie üblich, $2\,V$ den wahren, $2\,E$ und $2\,H_a$ den scheinbaren spitzen Winkel der optischen Axen und zwar in Luft bezw. in Oel bedeuten. Die Bezeichnungen D (Natriumlinie) und r (roth) geben die bei der Bestimmung des Winkels der optischen Axen in Anwendung gekommene Lichtart an. Wo eine solche Angabe fehlt, ist der Werth auf weisses Licht bezogen.

Substanz	System	Geometrische Constanten	Winkelwerthe	Spaltbarkeit	Ebene der opt. Axen	Erste Mittellinie	Winkel der opt. Axen	Sinn der Doppelbr.
KNO_3	rhombisch	0,5910 : 1 : 0,7011	$110 . 1\bar{1}0$ 60° 36′		100	Axe *c*	$2V_D = 7^0 12'$	negativ
	hexagonal	1 : 0,8257	$10\bar{1}0 . 01\bar{1}0$ 60° 0′					negativ
$Cu_2(OH)_3NO_3$	rhombisch	0,9217 : 1 : 1,1562	$110 . 1\bar{1}0$ 85° 20′	001 . 100	010	Axe *a*		negativ
			110 . 001 90° 0′					
	monoklin	0,9190 : 1 : 1,1402	$110 . 1\bar{1}0$ 84° 59′	001 . 100	010	im stpf. β		negativ
		$\beta = 94^0 33'$	110 . 001 86° 39′					
K_2SO_4	rhombisch	0,5727 : 1 : 0,7464	$110 . 1\bar{1}0$ 59° 36′	001 . 010	100	Axe *c*	$2V = 66^0 54'$	positiv
			021 . 010 33° 49′					
			111 . 110 33° 40′					
	hexagonal		$10\bar{1}0 . 01\bar{1}0$ 60° 0′					
$CaCO_3$	rhombisch	0,6224 : 1 : 0,7206	$110 . 1\bar{1}0$ 63° 44′	010	100	Axe *c*	$2V_D = 18^0 11'$	negativ
			111 . 110 36° 24′					
			021 . 010 34° 55′					
	hexagonal	1 : 0,8543	$10\bar{1}0 . 01\bar{1}0$ 60° 0′	$10\bar{1}1$				negativ
Al_2SiO_5 Andalusit	rhombisch	0,9861 : 1 : 0,7024	$110 . 1\bar{1}0$ 89° 12′	110 . 100	010	Axe *c*	$2V_r = 84^0 30'$	negativ
Al_2SiO_5 Sillimanit	rhombisch	0,970 : 1 : ?	$110 . 1\bar{1}0$ 88° 15′	010	010	Axe *c*	$2V_D = 26^0$	positiv
Al_2SiO_5 Cyanit	triklin	0,8994 : 1 : 0,7090	$110 . 1\bar{1}0$ 82° 35′	100 . 010	beinahe ⊥ 100	beinahe ⊥ 100	$2V = 82^0 30'$	negativ
		$\alpha = 90^0 5'$,						
		$\beta = 101^0 2'$,						
		$\gamma = 105^0 44'$						
Humit	rhombisch	1,0803 : 1 : 4,4013 1)	110 . 100 47° 12′	001	001	Axe *b*	$2H_{ar} = 78^0 13'$	p ti
			011 . 010 12° 48′					
			111 . 100 47° 56′					

$H_2Mg_{19}Si_8O_{34}Fl_4$	Chondrodit	monoklin	1,0803 : 1 3,1438 $\beta = 90^0$	110 . 100 011 . 010 111 . 100	47^0 12′ 17^0 39′ 48^0 26′	001	⊥ 010	Axe b	$2H_{ar} = 86^0 27'$	positiv
	Klinohumit	monoklin	1,0803 : 1 : 5,6588 $\beta = 90^0$	110 . 100 011 . 010 111 . 100	47^0 12′ 10^0 1′ 47^0 39′	001	⊥ 010	Axe b	$2H_{ar} = 84^0 40'$	positiv
$H_2Sr(C_4H_4O_6)_2 . 4H_2O$, Strontiumbitartrat		triklin	0,8861 : 1 : 0,8735 $\alpha = 102^0$ 48′ $\beta = 113^0$ 7′ $\gamma = 74^0$ 20′	$0\bar{1}2 . 0\bar{1}0$ $0\bar{1}1 . 0\bar{1}0$ 100 . 001	76^0 0′ 57^0 48′ 69^0 14′	010				
		monoklin	0,752 : 1 : 0,7066 $\beta = 112^0$ 37′	$0\bar{1}2 . 0\bar{1}0$ $0\bar{1}1 . 0\bar{1}0$ 100 . 001	77^0 14′ 56^0 53′ 67^0 23′	010				
$(C_6H_5)_3CH$, Triphenylmethan		α-rhombisch	0,5774 : 1 : 0,5958	$011 . 0\bar{1}1$ 011 . 021	61^0 34′ 19^0 30′	011	001	Axe b		positiv
		β-rhombisch	0,7888 : 1 : 0,6959	$011 . 0\bar{1}1$ 011 . 021	69^0 17′ 19^0 28′		001	Axe b		
$C_6H_3Cl(NO_2)$, 1.2.4 Dinitroparachlorbenzol		α-rhombisch	0,8086 : 1 : 0,7128	$110 . 1\bar{1}0$	77^0 55′		010	Axe c	$2E_r = 102^0 46'$	
		β-rhombisch	0,8346 : 1 : 0,3866	$110 . 1\bar{1}0$	79^0 42′	010	100	Axe b	$2E = 94^0 15'$	positiv
$C_8H_9 . NH_2 . HCl$, salzs. α-Metaxylidin		α-monoklin	0,9178 : 1 : 0,2873 $\beta = 94^0$ 14′	$110 . 1\bar{1}0$	84^0 56′					
		β-monoklin	0,9807 : 1 : 0,9531 $\beta = 96^0$ 23′	$110 . 1\bar{1}0$	88^0 31′					

[1]) Diese von der üblichen abweichende Stellung des rhombischen Humits mit $a > b$ ist darum gewählt worden, um den Vergleich mit den beiden monoklinen Modificationen bequemer zu machen.

Substanz	System	Geometrische Constanten	Winkelwerthe	Spaltbarkeit	Ebene der opt. Axen	Erste Mittellinie	Winkel der opt. Axen	Sinn der Doppelbr.
$NO.COC_6H_5.H.C_2H_5$, Aethylbenzhydroxamsäure	α-monoklin	1,4902 : 1 : 1,5302 $\beta = 94^0\ 44'$	100 . 10$\bar{1}$ 46⁰ 32' 100 . 121 70⁰ 55' 001 . 011 56⁰ 45'	10$\bar{1}$	010	beinahe ⊥ 10$\bar{1}$	$2E_D = 117^0\ 0'$	negativ
	β-monoklin	1,2367 : 1 : 1,3965 $\beta = 94^0\ 21'$	100 . 10$\bar{1}$ 43⁰ 25' 100 . 121 67⁰ 50' 001 . 011 54⁰ 19'	10$\bar{1}$	010	beinahe ⊥ 10$\bar{1}$	$2E_D = 72^0\ 21'$	negativ
$C_6H_4.OH.NO_2$, 1.4 Paranitrophenol	α-monoklin	0,6796 : 1 : 0,3445 $\beta = 100^0\ 54'$	120 . 1$\bar{2}$0 106⁰ 19'	$\bar{1}$01	010			
	β-monoklin	0,6625 : 1 : 0,6849 $\beta = 103^0\ 23'$	120 . 1$\bar{2}$0 104⁰ 24'	$\bar{1}$	010			
$C_6(CO_2.C_2H_5)_2H_2(NH_2)_2$, p-Diamidoterephtalsäurediäthylester	hexagonal	1 : 0,6359	11$\bar{2}$0 . 2$\bar{1}\bar{1}$0 60⁰ 0' 10$\bar{1}$1 . 11$\bar{2}$0 59⁰ 10'					
	monoklin	0,6216 : 1 : 0,5516 $\beta = 118^0\ 34'$	110 . 010 61⁰ 22' 011 . 010 64⁰ 9'		010			
$(NH_4)_6C_{12}O_{12}.9H_2O$, melliths. Ammonium	α-rhombisch	0,5810 : 1 : 0,3531	110 . 010 59⁰ 52'	001				
	β-rhombisch	0,6461 : 1 : 0,3561	110 . 010 57⁰ 8'					
$C_7H_{12}O_6.H_2O$, Oxykamphoronsäure	α-monoklin	0,7828 : 1 : 0,6864 $\beta = 107^0\ 39'$	120 . 1$\bar{2}$0 112⁰ 20'	207 . 100	∥010	im stpf. β	$2H_a = 88^0\ 34'$	
	β-monoklin	0,7725 : 1 : 0,6406 $\beta = 107^0\ 39'$	120 . 1$\bar{2}$0 111⁰ 38'	100 . 010	⊥ 010	Axe *b*	$2H_a = 85^0\ 7'$	

II. Isomorphismus.

Gegenwärtig werden als isomorph solche Körper bezeichnet, deren geometrische Constanten einander ähnlich und deren chemische Formeln analog sind. Solche Körper haben die Fähigkeit sogenannte isomorphe Mischungen (Mischkrystalle) zu liefern, an welchen die Componenten in wechselnden Mengen Antheil nehmen können. Diese Fähigkeit wird als ein untrügliches Kennzeichen für den Isomorphismus betrachtet. Da aber für das Zustandekommen einer gemischten Krystallisation ein nahezu gleicher Grad der Löslichkeit erforderlich ist, so haben manche Forscher als ein für den Isomorphismus ebenso gültiges Kriterium die Erscheinung des Ueberwachsens angesehen, d. h. die Fähigkeit eines Körpers in der Lösung eines anderen unter Beibehaltung seiner Form fortzuwachsen, sogenannte Schichtkrystalle zu liefern.

Zur Geschichte des Isomorphismus.

Die Anfänge der Erkenntniss, dass eine ähnliche chemische Beschaffenheit zweier oder mehrerer Körper sich auch in der Aehnlichkeit ihrer Krystallformen wiederspiegelt, lässt sich weit zurück verfolgen [1]). Aller-

[1]) Die geschichtliche Seite der hier zu behandelnden Frage ist mehrfach zum Gegenstand von Abhandlungen oder einzelnen Kapiteln grösserer Werke gewählt worden. Zu den wichtigsten dürfen gezählt werden: Marx, Gesch. d. Crystallkunde, Carlsruhe 1825, XIV und 314 Seiten 8°. Fournet, Histoire de la Dolomie; Ann. soc. d'agricult. etc., Lyon 1847, **10**, 1 bis 135. Kopp, Gesch. d. Chemie 1844, **2**, 88, 396 und 405; 1847, **4**, 49 und 204. Riedel, Kurze Betrachtungen über den Isomorphismus der Körper; Jahresb. über die höhere Bürgerschule zu Frankfurt a. O. 1852. Mendelejew, Der Isomorphismus in Verbindung mit anderen Beziehungen der Krystallform zur Zusammensetzung, St. Petersburg 1856, VII u. 234 Seiten, 8° (Sonderabdruck aus Górnyi Journál 1855, **3**, 229 u. 405), russisch. F. v. Kobell, Gesch. d. Mineralogie von 1650 bis 1860, München 1864, 316 bis 331. G. Rose, Zur Erinnerung an E. Mitscherlich, Zeitschr. d. geol. Ges. 1864, **16**, 21 bis 72. E. Wohlwill, Entdeckung d. Isomorphismus; Zeitschr. f. Völkerpsych. und Sprachwiss. von Lazarus u. Steinthal 1865, **4**, 1 bis 67. G. Rose, Ueber die Entdeckung d. Isomorphie; Zeitschr. geol. Ges. 1868, **20**, 621 bis 630. Kopp, Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit, München 1873, 396 ff. Rammelsberg, Handb. Mineralchemie, 2. Aufl., Leipzig 1875, 1. Thl., S. 50 bis 100. Arzruni, v. Fehling's Handwörterb. d. Chem. 1879, **3**, 844. Alois Schwarz, Isomorphismus und Polymorphismus der Mineralien, Mährisch-Ostrau 1884. Fock, Einleitung in die chem. Krystallogr., Leipzig 1888, 57 bis 91. Kürzere Angaben finden sich in allen Lehr- und Handbüchern der Chemie und Mineralogie, sowie in den physikalischen Wörterbüchern von Fischer, 1825, **9**, Artikel Krystallisation; von Gehler (neue Bearbeitung), Leipzig 1830, **5**, 1349, Artikel Krystallogenie von Gmelin; im Handwörterb. d. Chem. von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Braunschweig 1850, **4**, 150, Artikel Isomorphismus von Th. Scheerer u. s. w.

dings liegt in solchem Falle die Versuchung nahe, einem Autor Gedanken, die er nur dunkel geahnt oder überhaupt nicht gehabt hat, zuzuschreiben und man läuft Gefahr ähnlich zu verfahren, wie es manche Commentatoren klassischer Werke der Kunst nicht selten thun.

Es ist schon (vergl. S. 4) von Domenico Guglielmini's Beobachtung, dass verschiedene Salze sich durch ihre Krystallgestalt von einander unterscheiden lassen, die Rede gewesen. Ungefähr ein Jahrhundert später war es Haüy, der das Princip aufstellte, dass gleiche Form auf gleiche, ungleiche Grundform auf ungleiche Zusammensetzung schliessen lasse. Er dehnte es allerdings nicht auf die regulär krystallirenden Substanzen, seine „formes limites", aus, unter denen ihm Körper von der verschiedenartigsten Zusammensetzung bekannt waren. Indessen hatten schon vor Haüy zahlreiche Erfahrungen gelehrt, dass auch anderen Systemen angehörende Körper, trotz von einander abweichender Zusammensetzung, gleiche Gestalten aufweisen können, oder auch die Fähigkeit besitzen zusammen zu krystallisiren. Nach H. Kopp[1]) stammen die ersten hierauf bezüglichen Beobachtungen aus der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, vielleicht auch aus einer weiter zurückliegenden Zeit her. J.-B. L. de Romé de l'Isle[2]) ist aber der Erste gewesen, welcher feststellte, dass Mischungen von Kupfer- und Eisenvitriol in der Gestalt des letzteren krystallisiren. Diese Thatsache bestätigte einige Jahre später Nicolas Leblanc[3]) und verschaffte ihr durch ausgedehnte Versuche auch an anderen Salzen eine grössere Bedeutung. Er zeigte u. a., dass die Thonerde des Alauns durch Eisenoxyd ersetzt werden kann, ohne eine Aenderung der Krystallform hervorzurufen. Aehnliche Beobachtungen machte Vauquelin[4]) am Alaun, in welchem er die Möglichkeit eines theilweisen Ersatzes von K durch NH_4 feststellte. Später zeigte Gay-Lussac[5]), dass nicht nur beide Alaune enthaltende Lösungen gemischte Krystallisationen von sehr wechselnder Zusammensetzung liefern, sondern auch dass ein Krystall des einen Alauns in der Lösung des anderen fortwächst. Er führte diese Erscheinung auf die gleiche Form der Molekel beider Salze zurück. Die ersten eingehenden Untersuchungen über die Erzeugung von Mischkrystallen rühren wohl von Bernhardi[6]) her, der zugleich auch die

[1]) Entwickelungsgesch. der Chemie, München 1873, 399. — [2]) Essai de cristallographie etc., Paris 1772, 67. — [3]) De la cristallotechnie. Bull. soc. philomatique 1801 (an IX), Nr. 50, 11; Journ. de phys. 1802, **55**, 300 bis 313 (S. 301 und ff. sind durch Versehen des Setzers mit 297 u. ff. paginirt) enthalten nur Auszüge. Die Originalarbeit erschien gesondert 1802, 88 Seiten in 12°, mit 3 Tafeln, ist aber in keiner der grösseren Bibliotheken Deutschlands zu finden und ist mir daher leider unbekannt geblieben. Als Vorgänger von Leblanc und in derselben Richtung wie er thätig nennt Herr Wohlwill (Zeitschr. f. Völkerpsychol. etc. 1865, **4**, 20 und Inaug.-Diss. Göttingen 1860, daraus auszugsweise in Ann. Chem. Pharm. 1860, **114**, 181) einen anderen französischen Chemiker, Monnet. H. Kopp erwähnt in seiner Gesch. d. Chem. die betreffenden Versuche dieses Gelehrten nicht. Nach Herrn Wohlwill's Angaben (Ann. Chem. Pharm. l. c.) waren gemischte Vitriole dem Basilius Valentinus (Anfang des 15. Jahrh.) und auch Henkel (1679—1744) bekannt. Monnet bekennt sich als Schüler des Letzteren. Seine Versuche sind im „Traité de la vitriolisation et de l'alunation" 1769 (nach Herrn Wohlwill: Préface, V) niedergelegt. Das genannte Werk war mir nicht zugänglich. — [4]) Ann. chim. 1797, **22**, 258 bis 278, speciell 268. — [5]) Ann. chim. phys. 1816, **2**, 176 bis 182. — [6]) Gehlen's Journ. 1809, **8**, 360 bis 423.

Beobachtung machte, dass verschiedene Substanzen einerlei Formen haben können, und zwar auch „unregelmässige", d. h. nicht zum „regelmässigen" (regulären) System gehörende, z. B. Magnesium- und Zinkvitriol. Er beobachtete ferner, dass eine Substanz eine andere aufnehmen und ihr ihre Form mittheilen kann. So krystallisiren Gemische von Kupfer- und Eisenvitriol bald in der Gestalt des einen, bald des anderen Salzes, Zink- und Eisenvitriol bezw. Kupfervitriol aber fast ausschliesslich in der Form der beiden letzteren, selbst bei vorherrschender Menge des Zinksalzes. Bucholz stellte analytisch fest, dass 13 Thle. Kupfervitriol auf 87 Thle. Zinkvitriol ausreichen, um den Mischkrystallen die dem ersteren Salze eigene Form zu geben.

Bernhardi knüpft daran Betrachtungen, die wir hier nicht weiter verfolgen wollen, da sie gegenwärtig werthlos sind, indem sie zu einer Zeit angestellt wurden, in welcher die Erkenntniss des ursächlichen Zusammenhanges weit hinter der Schärfe der Beobachtung zurückgeblieben war. — Wichtiger als diese Versuche sind diejenigen von F. S. Beudant, welcher in einer grossen Zahl von Arbeiten[1]) das Thema der gemischten Krystallisationen und der Veränderlichkeit der Form durch fremde Beimischungen behandelt. Er ist auch der Erste, der die Bedingungen bei der Bildung der Krystalle studirt und zur Erkenntniss gelangt, dass die Mischkrystalle sich auffassen lassen als „mélanges chimiques ou association non mécanique en proportion indéfinie[2])", eine Auffassung, welcher sich auch Brochant de Villiers[3]) anschloss und welche sich mit der gegenwärtigen beinahe deckt. Beudant erhielt Mischkrystalle von Eisen- und Zinkvitriol sowohl in der Form des einen, als auch des anderen dieser Salze und bestimmte einerseits das Minimum der Eisenverbindung, welches ausreicht, um den Mischkrystallen die Gestalt des Eisenvitriols zu verleihen, andererseits das Maximum desselben Salzes, welches in Mischkrystallen von der Form des Zinkvitriols enthalten sein kann. Er erhielt ferner Mischkrystalle von Kupfer-, Zink- und Eisenvitriol mit 21 Proc. des ersten, 75 Proc. des zweiten und nur 4 Proc. des dritten Salzes, die dennoch die Gestalt des letzteren annahmen; er stellte endlich Mischungen der genannten drei Salze mit den

---

[1]) Ann. d. mines 1817, **2**, 1 bis 32 (auch Ann. chim. phys. 1817, **4**, 72; Schweigg. Journ. 1817, **19**, 462. Thomson's Ann. of philos. 1818, **11**, 262); Ann. chim. phys. 1817, **7**, 399 (auch Schweigg. Journ. 1818, **24**, 110). Die wichtigste Arbeit ist: Rech. s. les causes qui peuvent faire varier les formes cristallines d'une même substance minérale, Ann. des mines 1818, **3**, 239 bis 274 und 289 bis 344 (auch Ann. chim. phys. 1818, **8**, 5 bis 52). — [2]) Die betreffende Stelle, Ann. d. mines 1818, **3**, 254, note, verdient wiedergegeben zu werden: „Je n'ai adopté l'expression de mélange chimique que pour mieux faire comprendre et pour distinguer, par une indication particulière, une association chimique de corps qui a des caractères différens des autres associations chimiques auxquelles je donne le nom de combinaisons chimiques, mais je ne prétends . . . rien préjuger sur la question de savoir si ces corps qui se tiennent réunis, en des proportions qui peuvent varier à l'infini, sont réellement combinés ou simplement melangés . . . Du reste ces mélanges chimiques seront, si l'on veut, des combinaisons et non des mélanges . . . on peut les appeler combinaisons indéfinies . . . et le composé résultant participe toujours plus ou moins des proprietés de l'un ou de l'autre composant". — [3]) „De la cristallisation" im „Dictionnaire des sciences naturelles", Strasbourg 1819, auch gesondert erschienen VII und 206 Seiten 8°, mit 16 Tafeln. Vergl. S. 185.

Sulfaten des Magnesiums und Nickels dar. Besonders auffallend war aber ein Versuch von Wollaston[1]), dem es gelang, Zink- und Kupfervitriol in Mischkrystallen von der Gestalt des Eisenvitriols zu erhalten, obwohl von diesem letzteren in der Mischung keine Spur enthalten war. Seine Abhandlung ist auch in anderer Hinsicht wichtig, da in derselben der bis dahin für rhomboëdrisch gehaltene Eisenvitriol richtig als monoklin erkannt wird. Zugleich wird bewiesen, dass die Formen der Mischkrystalle von Eisenvitriol mit den übrigen Sulfaten nicht genau derjenigen des reinen Eisensalzes gleich sind. Wollaston will die Mischkrystalle nicht mit den Einschlüssen des Sandes von Fontainebleau vergleichen, sondern betrachtet sie als innigere Verbindungen, weil sie durchsichtig und homogen sind.

Dass die wechselnde Zusammensetzung nicht nur künstlich erzeugten Krystallen aus gemischten Lösungen mehrerer Salze eigen ist, hatten zahlreiche Analysen von Mineralen gelehrt, welche ihrer Form nach derselben Species zugezählt wurden. Klaproth[2]) und Vauquelin[3]) zeigten, dass die Bestandtheile der Granaten weder ihrer Menge, noch ihrer Natur nach constant sind, dass es solche Arten giebt, welche neben Thonerde Eisenoxyd, neben Kalk noch Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul enthalten, dass ihr Gehalt an Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. ein wechselnder ist. Drappier[4]), Berthier[5]), Collet-Descostils[6]) führten aus, dass auch Calcite und Siderite („Stahlsteine“) nicht immer reine Verbindungen darbieten, indem die ersten häufig ausser Kalk noch Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia, die Spatheisensteine ausser dem Eisencarbonat noch die Carbonate der drei anderen Metalle enthalten. Dass Proust daraus den Schluss zog, Calcit sei überhaupt nicht reines Calciumcarbonat, ist bereits erwähnt worden (vergl. S. 26). Der bereits besprochene Streit um die Zusammensetzung des Aragonits (vergl. S. 25 ff.) erwies ebenfalls, dass das so bezeichnete Mineral nicht nur bald frei von Strontium, bald strontiumhaltig sein könne, sondern auch, dass diese entbehrliche Beimengung quantitativ Schwankungen unterworfen sei. Einen Schritt weiter that J. N. Fuchs[7]). Er merkte, dass die Resultate der Analyse eines von ihm Gehlenit benannten tiroler Minerals, in welchem er Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Eisenoxyd und Wasser fand, nur dann der „Lehre von den bestimmten chemischen Verhältnissmengen“ genügen würden, wenn die Sauerstoffmengen des Kalkes und Eisenoxydes zu-

---

[1]) Thomson's Ann. of philos. 1818, 11, 283 bis 286; auch Ann. chim. phys. 1818, 7, 393 u. Schweigg. Journ. 1818, 24, 102. — [2]) Beiträge z. chem. Kenntn. d. Mineralkörper 1795 bis 1815, 6 Bände 8°, 2, 16 bis 25, 239 bis 244; 5, 131 bis 143. — [3]) Die Originalarbeit von Vauquelin habe ich nicht auffinden können. Dieselbe wird erwähnt in Berthollet's Stat. chim. 1803, 1, 442; in Kopp's Gesch. d. Chem. 1844, 2, 93 und Entw.-Gesch. d. Chemie 1873, 399. — [4]) Ann. chim. 1805 (an XIV), 56, 300 bis 315. Da der Siderit wie Calcit rhomboëdrisch ist oder in derben Massen nach dem Rhomboëder spaltet, so wäre (aus den Analysen) zu schliessen, dass „les caractères minéralogiques, tirés de la forme, ne sauraient suffire pour la détermination des espèces“. — [5]) Ann. chim. 1806, 58, 87 bis 91. „Les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse peuvent se trouver en proportions variées dans la nature.“ — [6]) Ann. chim. 1806, 58, 149. — [7]) Schweigg. Journ. 1815, 15, 377 oder Gesamm. Schriften, redig. von C. G. Kaiser, München 1856, 3.

sammen genommen werden. Das Eisenoxyd ist, nach ihm, beim Gehlenit „kein wesentlicher, sondern bloss ein vicariirender Bestandtheil, ein Stellvertreter für ebenso viel Kalk, welcher bei der Abwesenheit des Eisenoxydes zur Ergänzung noch vorhanden sein müsste, um mit den übrigen Bestandtheilen in das gehörige Verhältniss zu treten". Wie wichtig der Standpunkt von Fuchs auch ist, traf er beim Gehlenit insofern nicht das Richtige, als hier die vicariirende Vertretung sich auf zwei Oxyde bezieht, welche auch zu jener Zeit als nicht analog zusammengesetzt aufgefasst wurden: Kalk war CaO_2, Eisenoxyd — FeO_3.

Diese zahlreichen Thatsachen zu Gunsten der Existenz von „Verbindungen nach wechselnden Verhältnissen" mussten naturgemäss auch Erklärungen der Erscheinung veranlassen, die denn auch nicht ausblieben, in den wenigsten Fällen aber übereinstimmend ausfielen. Während Berthollet[1]) sich überhaupt auf den Standpunkt weitestgehender Negation hinsichtlich der constanten Mengenverhältnisse stellt, Haüy dagegen sein ganzes System auf der Beständigkeit der Zusammensetzung aufbaut, manchen Beimengungen, wenn sie auch quantitativ überwiegen, keine gestaltverändernde Wirkung beimisst, oder umgekehrt, in einer ihrem Gewichte nach gänzlich zurücktretenden Beimengung die maassgebende, formverleihende Verbindung erblickt, constatirt Berthier nur die Thatsache, lässt Vauquelin[2]) es unentschieden, ob z. B. im Aragonit das Strontiumcarbonat chemisch gebunden oder als Verunreinigung vorkommt. Ebenso verhält sich Beudant (vergl. S. 79, Anm. 2) bei der Aufstellung seiner „mélanges chimiques". Andere Forscher, wie Bernhardi[3]), Stromeyer[4]), Hausmann[5]), Gay-Lussac[6]) und Fuchs[7]), theilweise den Ansichten Werner's[8]) folgend, erkennen die Beeinflussung der Gestalt eines Körpers selbst durch geringe Beimengungen an, welche nach Gay-Lussac nicht immer zufällig, nach der Meinung von Stromeyer und Hausmann wesentlich sind. Die gestaltbedingende Function derselben steht für Stromeyer ausser Zweifel, da selbst kleine Mengen einer mit einem grossen Krystallisationsvermögen begabten Substanz andere Substanzen, mit denen sie sich chemisch verbindet, gleichsam zwingen kann, ihre Krystallform anzunehmen[9]). Nach ihm, sowie nach Hausmann und Gay-Lussac folgen auch diese kleinen Mengen dem Gesetze der constanten Proportionen[10]). Fuchs dagegen (vergl. S. 80) sieht in diesen Beimengungen nichts Selbstständiges, sondern nur Ergänzungen der wesentlichen Theile einer Verbindung zu einem einfacheren stöchiometrischen Ausdruck.

Dass nicht nur Gemenge nach wechselnden Verhältnissen eine Gestalt besitzen können, die einer der Componenten in reinem Zustande eigen

---

[1]) Essai de stat. chim. 1803, **1**, 433 bis 449. — [2]) Ann. chim. 1814, **92**, 311 bis 318. — [3]) Gehlen's Journ. 1809, **8**, 360 bis 423. — [4]) Gilbert's Ann. 1813, **43**, 231 bis 235; 1816, **54**, 239 bis 244. — [5]) Schweigg. Journ. 1815, **13**, 362 bis 370. — [6]) Ann. chim. phys. 1816, **2**, 176 bis 182. — [7]) Schweigg. Journ. 1817, **19**, 113 oder Gesamm. Schriften 1856, 22 bis 30. — [8]) Fuchs, Gesamm. Schriften 29. — [9]) Gilbert's Ann. 1813, **43**, 234. Aehnlich äussert sich Hausmann in Comment. recent. soc. reg. scient., Gotting. 1813, **2**, 41. — [10]) Stromeyer führt (Gilbert's Ann. 1816, **54**, 239) an, dass sich der Strontiumgehalt der Aragonite auf bestimmte Proportionen zurückführen lasse, wie er auch bei Bitterkalken schon sieben verschiedene Verhältnisse dieser Art kennt.

ist, dass vielmehr zwei von einander vollkommen unabhängige Verbindungen, dazu noch solche, die nicht im regulären Systeme krystallisiren, ähnliche Gestalten darbieten können, zeigte Bernhardi (vergl. S. 79) am Zink- und Magnesiumvitriol. Aber auch früher hatte Werner[1]) schon auf die Aehnlichkeit der Formen des Apatits mit denen des Pyromorphits hingewiesen, welche ihn im ersteren dieser Minerale, noch bevor es von Klaproth analysirt worden war, die bereits im Pyromorphit erkannte Phosphorsäure vermuthen liess: „Es bleibt also die Phosphorsäure allein übrig, die man in diesen Krystallen vermuthen und mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen kann, da sie ja, wie bekannt, im Mineralreiche wirklich vorkommt, z. B. im Grünbleierze. Dass das Grünbleierz sich auch sechsseitig säulenförmig krystallisirt, kann ich doch als unterstützenden Vermuthungsgrund hier nicht unangeführt lassen.“ Bemerkenswerth ist besonders aber der Nachsatz, der von der Schärfe des Denkens, sowie von der divinatorischen Gabe Werner's zeugt: „denn wir dürften wohl mit der Zeit einige Beziehung gewisser Krystallisationen auf gewisse Mischungen und Bestandtheile, besonders Säuren, finden“ (l. c., 1788, **1**, 93).

Ein weiteres Beispiel von ähnlicher Gestalt verschieden zusammengesetzter Körper lieferte Proust[2]), als er erkannte, dass in manchen Rothgültigerzen neben Silber und Schwefel noch Antimon, in anderen Arsen enthalten sei, nachdem schon Werner dunkle und lichte Rothgültigerze unterschieden hatte. Von besonderer Bedeutung war aber der von Gehlen[3]) geführte Nachweis, dass der Strontianit vollkommen von der Form des Aragonites sei, was eingehendere Untersuchungen von J. N. Fuchs[4]) bestätigten. Letzterer zeigte ferner, dass auch Witherit und Cerussit in die „Sippschaft“ des Aragonites gehören. Auch sieht er diese Thatsache nicht als isolirt an, sondern knüpft an dieselbe Betrachtungen von der grössten Tragweite. „Die Vergleichung ähnlicher Krystallisationen verschiedenartiger Körper möchte für den Krystallographen sowohl, als für den Chemiker nicht ohne Nutzen sein. . . . Der Chemiker bekommt dadurch manchmal Winke über die innere Beschaffenheit der Körper. Wenn auch viele Körper, deren Krystallisationen Aehnlichkeit mit einander haben, in ihrer Mischung gar nichts gemein haben, so giebt es doch viele, welche mit dieser Aehnlichkeit wenigstens einen gemeinschaftlichen Bestandtheil verbinden und der folglich dadurch verrathen wird. So haben, um noch ein Beispiel anzuführen, der Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol sehr ähnliche Krystallisationssysteme und als einen gemeinschaftlichen Bestandtheil die Schwefelsäure. Die Krystallisation scheint sich überhaupt mehr an die sauren als an die basischen Bestandtheile zu binden.“

Gegenwärtig, da uns die Erscheinung des Isomorphismus und die Hauptbedingungen, unter welchen sie vorausgesetzt werden kann, geläufig sind, erscheint es fast unbegreiflich, dass keiner von den vielen mit der Beziehung zwischen der Zusammensetzung und der Krystallgestalt sich befassenden Forschern noch einen fast naturnothwendigen Schritt weiter

---

[1]) Bergmänn. Journ. 1788, **1**, 76 und 1790, **2**, 74. — [2]) Journ. de phys. 1804, **59**, 404, 407. — [3]) Schweigg. Journ. 1814, **11**, 398. — [4]) Gesammelte Schriften 30.

gegangen ist, sondern sie alle befangen vor dem Thore stehen blieben, durch welches sie in ein weites Gebiet erfolgreicher und ergiebiger Forschung gelangt wären. Dem Genius eines Unbefangenen, mit den Ergebnissen der Forschung seiner Vordermänner Unbekannten, in die Krystallographie kaum Eingeweihten war es vorbehalten, diesen Schritt in das verborgene Reich zu thun. Eilhardt Mitscherlich machte seine grosse Entdeckung, ohne sich „um das zu kümmern, was von Anderen in dieser Hinsicht geleistet war“ [1]), er hätte sie — und es ist dies keine paradoxe Behauptung — selbst dann gemacht, wenn überhaupt nichts vor ihm in dieser Richtung geschehen wäre. Erst bei der Ausarbeitung seiner Beobachtungen hat er diejenigen seiner Vorgänger berücksichtigt. Die ersten Wahrnehmungen über die Aehnlichkeit der Krystallform analog zusammengesetzter Verbindungen machte Mitscherlich bekanntlich bei seiner Untersuchung der Phosphor- und Arsensäure, von denen er sowohl einfache, als auch Doppelsalze darstellte [2]). Die sich entsprechenden Kalium-, Ammonium- und Natriumverbindungen beider Säuren zeigten auch durchaus ähnliche (oder, wie er ursprünglich meinte, gleiche) Formen, ebenso die analog zusammengesetzten Kalium- und Ammoniumsalze. Es waren dies die Verbindungen: H_2KPO_4, $H_2NH_4PO_4$, $H(NH_4)_2PO_4$, $HNa_2PO_4 . 12 H_2O$, $HKNaPO_4 . 7 H_2O$, $HNH_4NaPO_4 . 4 H_2O$ und $H_2NaPO_4 . H_2O$ und die entsprechenden Arsenate [3]). Mitscherlich wies bei dieser Gelegenheit auf die Gleichheit der Formen der Sulfate von Baryum, Strontium und Blei, der Carbonate des Calciums, Eisens und Mangans, sowie der Mischungen mehrerer Carbonate, „welche nicht nach festen Verhältnissen verbunden sind“, z. B. des Calciumcarbonates mit dem Eisencarbonat oder mit dem Magnesiumcarbonat, oder dieses letzteren mit dem Mangancarbonat hin. Den Hauptgegenstand seiner ersten Abhandlung bildet die Untersuchung der Sulfate der zweiwerthigen Elemente der Magnesium-Eisenreihe, der sogenannten Vitriole, sowie der Doppelsulfate derselben Elemente mit Kalium und Ammonium. Dass Mitscherlich die Oxyde dieser Elemente als aus einem Atom Metall und zwei Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachtete, dass er das Ammoniak mit zwei Molekeln Wasser als einem Atom Kaliumoxyd äquivalent ansah, dass er dem Eisen- und dem Kobaltvitriol einen unrichtigen Wassergehalt (sechs statt sieben Molekel) zuschrieb [4]), ändert an sich

---

[1]) G. Rose, Zeitschr. geol. Ges. 1868, **20**, 626. Er fügt hinzu: „Die Arbeiten von Gay-Lussac, Bernhardi, Fuchs und Beudant kannte ich damals gar nicht; ich hatte in den Vorlesungen von Weiss nichts darüber gehört, und selbst nichts gelesen und ebensowenig Mitscherlich. Wir hatten ganz selbstständig gearbeitet.“ — [2]) Abh. Berl. Akad. 1818/19 (9. Dec. 1819); auch Ann. chim. phys. 1820, **14**, 172 bis 190 in umgearbeiteter Form und mit vielen Vervollständigungen. Ausführliches über die Phosphate und Arsenate erschien erst später Ann. chim. phys. 1821, **19**, 350 bis 419 (aus den Abh. der Akad. zu Stockholm abgedruckt). — [3]) Dass bei dieser Gelegenheit sich $H_2NaPO_4 . H_2O$ als dimorph erwies und zur Entdeckung dieser Erscheinung führte, ist schon erwähnt worden (vergl. S. 30). — [4]) Diesen Irrthum führt G. Rose (Zeitschr. geol. Ges. 1864, **16**, 23, Anm.) auf den Umstand zurück, dass $FeSO_4 . 7 H_2O$ die letzte Wassermolekel erst bei einer zwischen 200 und 300° liegenden Temperatur verliert, worauf Mitscherlich selbst später (Pogg. Ann. 1830, **18**, 152) hinwies. Dass das mit dem Kaliumoxyd isomorphe Ammoniumoxyd nicht aus Ammoniak mit zwei, sondern mit einem Wasser verbunden besteht, hob ebenfalls Mitscherlich selbst hervor (Pogg. Ann. 1833, **28**, 448).

wenig an dem hohen Werth seiner bahnbrechenden Beobachtungen. Er erkannte, dass Kupfer- und Manganvitriol, Eisen- und Kobaltvitriol, Magnesium-, Zink- und Nickelvitriol drei gesonderte Klassen von Sulfaten darbieten, unterschieden durch ihre Krystallform, und schrieb ihnen einen verschiedenen Wassergehalt zu. Die erste Gruppe, triklin krystallisirend, weist fünf, die zweite, dem monoklinen System angehörend, sechs, und die dritte, mit rhombischer Symmetrie, sieben Molekel Wasser auf. Sobald sie aber Mischkrystalle bilden, können sie mit einem der einen oder beiden Componenten nicht eigenen Wassergehalt krystallisiren, nach welchem sich auch deren Form richtet.

Ausser den bereits von Bernhardi, Beudant und Wollaston dargestellten Mischungen gelang es Mitscherlich, noch solche von Kupfer- und Magnesium- bezw. Nickelsulfat, von Mangan- und Zink- bezw. Magnesiumsulfat, sämmtlich in der monoklinen Form des Eisenvitriols und, wie er meinte, mit $6\,H_2O$ krystallisirend, ferner 13 Doppelsalze der sieben Vitriole mit Kalium- bezw. Ammoniumsulfat (deren Formgleichheit unter sich ihm auch nicht entgangen war) zu erhalten [1]). Aus seinen Beobachtungen schloss Mitscherlich, dass, wenn verschiedene Oxyde, mit derselben Säure verbunden, gleich gestaltete Salze liefern, diese Oxyde auch für sich isomorph sein müssen. Für diejenigen, die an der Zusammensetzung der Vitriole theilnehmen, konnte er es nicht nachweisen, da er sie nicht deutlich krystallisirt bekam. Hingegen zeigte er die Berechtigung seiner Annahme durch den Umstand, dass Magnetit, Spinell und Gahnit, Thonerde und Eisenoxyd in ihren Verbindungen mit Kalium- bezw. Ammonium und Schwefelsäure (den sogenannten Alaunen), oder mit einer und derselben Säure überhaupt, endlich auch für sich krystallisirt (Korund und Hämatit) genau gleiche oder sich entsprechende Krystallformen besitzen. Das Zustandekommen von Mischungen entsprechend zusammengesetzter Salze nach wechselnden Verhältnissen veranlasste Mitscherlich anzudeuten, dass viele Minerale mit wechselnder Zusammensetzung, aber constanter Form, wie die Granaten, Amphibole, Pyroxene und viele andere, die anscheinend den Gesetzen der Chemie widersprechen, sich als solche Mischungen auffassen lassen dürften — eine Voraussetzung, welche denn auch alsbald durch die Untersuchungen des Grafen von Trolle-Wachtmeister, P. A. von Bonsdorff's und H. Rose's, später auch durch diejenigen Walmstedt's am Olivin eine glänzende Bestätigung erfuhr [2]).

Von hoher Bedeutung war Wollaston's, auch von Mitscherlich durch weitere Beispiele unterstützte Beobachtung des Zustande-

---

[1]) $K_2Mg(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Cu(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Fe(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Co(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Zn(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Ni(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, ferner das Kalium-Cadmiumsulfat, sowie mehrere Mischungen der Kalium- bezw. Ammonium-Doppelsalze. — [2]) Trolle-Wachtmeister, Pogg. Ann. 1824, 2, 1 bis 38. v. Bonsdorff, Schweigg. Journ. 1822, 35, 123 bis 162 (auch Ann. chim. phys. 1822, 20, 5 bis 34). H. Rose, ibid. 1822, 35, 86. Ursprünglich erschienen alle drei Arbeiten in Kongl. Vet. Akad. Handl. Stockholm in den Jahren 1820 und 1821 und wurden referirt in Berz. Jahresb. 1822, 1, 72 u. 73. Walmstedt, Pogg. Ann. 1825, 4, 198. Vergl. auch über N. Nordenskiöld, Berz. Jahresb. 1822, 1, 72.

kommens der Eisenvitriolform bei Mischungen, die keine Spur dieses Salzes enthielten. Dadurch wurde die Ansicht Haüy's umgestossen; denn nicht nur passte diese Form in den Rahmen seiner „formes limites" nicht, sondern liess sich nicht einmal durch die formgebende Wirkung des nicht vorhandenen Eisenvitriols erklären. Eine logische Folge der Annahme Haüy's ist, dass alle Mischungen, ob sie den wirksamen Bestandtheil in grösserer oder geringerer Menge enthalten, nicht ähnliche, sondern identische Formen zeigen müssen. Dieser Ansicht huldigten auch Beudant, Brochant und Vauquelin, ebenso Bernhardi und Weiss. „Wäre das Urtheil der französischen Akademie, sagt Mitscherlich, gegründet, so wäre uns für immer die Hoffnung entrissen, ein festes und mathematisches Verhältniss zwischen der Chemie und den Krystallisationen zu entdecken; doch ich hoffe, durch zwei Reihen von Versuchen den Ausspruch der französischen Akademie vollständig widerlegen zu können" [1]. In seiner ersten Arbeit führt Mitscherlich Winkelmessungen nicht an und spricht sich auch nicht entschieden darüber aus, ob er ein Anhänger der absoluten Identität der Gestalten ähnlich zusammengesetzter Salze ist. Und doch hatte Wollaston [2]) schon längst darauf hingewiesen, dass von den rhomboëdrischen Carbonaten beim Calcit der Rhomboëderwinkel 105° 5', beim Bitterspath (Dolomit) 106° 15' und beim Siderit 107° beträgt. Man nimmt wohl, bemerkt er (Philos. Trans. Roy. Soc. 1812, **1**, 160), den Würfel, das Oktaëder, das Rhombendodekaëder etc. als verschiedenen Substanzen zukommend an; unwahrscheinlich ist es aber, dass zwei chemisch verschiedene Substanzen ein Rhomboëder von 105° besitzen sollten. Inzwischen hatte auch Malus [3]) durch sorgfältige Beobachtungen genau dieselben Winkelwerthe wie Wollaston gefunden, ebenso Biot [4]), der zugleich die Verschiedenheit der Brechungsexponenten (oder der Doppelbrechung) des Calcits und Dolomits (von Traversella) erwies. Erst in seiner zweiten Abhandlung [5]), in welcher er auch zum ersten Male den Ausdruck isomorph [6]) gebraucht, nimmt Mitscherlich Stellung zu Gunsten der Nichtidentität der Gestalten isomorpher Körper. Indessen glaubt er dieselbe nicht auf alle Fälle ausdehnen zu dürfen, sondern ausnahmsweise annehmen zu müssen, z. B. für die rhomboëdrischen Carbonate, für $H(NH_4)_2PO_4$ und $H(NH_4)_2AsO_4$ u. s. w. Schon in dieser Abhandlung vermehrt er durch neue Beobachtungen die Fälle von Isomorphie. Ausser den bekannten Alaunen: $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 . 12H_2O$ und dem kurz vorher von Faraday [7]) dargestellten $KCr(SO_4)_2 . 12H_2O$ erwähnt er: $KFe(SO_4)_2 . 12H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 . 12H_2O$, $NH_4Mn(SO_4)_2 . 12H_2O$ und $NH_4Cr(SO_4)_2 . 12H_2O$ (l. c. 380 Anm.), betrachtet als Hauptmerkmal für isomorphe Körper ihre Fähigkeit, sich nicht nach bestimmten Proportionen,

[1]) Ann. chim. phys. 1820, **14**, 180 und Abh. Akad. Berl. 1818/19, 434. Diese Worte beziehen sich auf das Urtheil, welches Haüy, Brochant und Vauquelin vor der Pariser Akademie über Beudant's Arbeit (Ann. des mines 1818, **3**, 239 und 289) abgaben. — [2]) Philos. Trans. R. Soc. 1802, **2**, 385; 1812, **1**, 159; vergl. auch 1809, **2**, 256. — [3]) Die Arbeit von Malus erschien in Mém. Acad. Paris. Sie ist mir nicht zugänglich gewesen. — [4]) Ann. chim. phys. 1820, **14**, 192 bis 198. — [5]) Ann. chim. phys. 1821, **19**, 377 bis 382. — [6]) ibid. 351. — [7]) Wo Faraday darüber veröffentlicht hat, habe ich nicht ausfindig machen können.

sondern nach wechselnden Verhältnissen zu verbinden und Mischkrystalle zu liefern, begründet Gruppen isomorpher Oxyde, wie z. B. derjenigen von Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Zn einerseits, von Ba, Sr, Pb andererseits, weist nach, dass zu dieser letzteren auch Ca hinzugehört und hebt hervor, dass die Körper beider Gruppen nur deswegen nicht zu vereinigen sind, weil die Lagerung der Atome in ihnen eine abweichende ist, ähnlich wie bei den zwei Gestalten des $H_2NaPO_4.H_2O$. — Daher gelangt er auch zum Schluss: „Le même nombre d'atomes combinés de la même manière produit la même forme cristalline; et la même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes" (p. 419). — Auffallend ist dieser Satz insofern, als in ihm von der gleichen Anzahl und der Unabhängigkeit der gleichen Form von der chemischen Natur der Atome die Rede ist, obschon Mitscherlich selbst es war, der einerseits bereits die Isomorphie von K- und NH_4-Verbindungen, trotz der ungleichen Zahl der in ihnen enthaltenen Atome erkannte, andererseits die kleinen Winkeldifferenzen bei den isomorphen Körpern als eine Aeusserung der verschiedenen chemischen Natur der in denselben enthaltenen abweichenden Bestandtheile (P und As; Ca, Mg und Fe; Sr und Pb) ansah (p. 377). Er fügt allerdings die Bemerkung hinzu: „Des recherches postérieures nous enseigneront comment cette loi générale sera modifiée par la petite différence qui se trouve quelquefois dans les angles des combinaisons isomorphes . . ."

Dass die gedankenumwälzende Entdeckung Mitscherlich's nicht ohne Widerspruch bleiben würde, war vorauszusehen. Nur wenige Forscher erfassten sofort die Tragweite der Ausführungen und Ansichten des Entdeckers und schlossen sich denselben rückhaltlos an, so Berzelius und G. Rose, der Mitscherlich zugleich ein treuer Mitarbeiter war. In Frankreich äusserte sich der Widerspruch am heftigsten und steigerte sich bis zur Entrüstung, die in Haüy's Worten: „Si la théorie de M. Mitscherlich était juste, la minéralogie serait la plus pitoyable des sciences!" ihren Ausdruck fand[1]). Oeffentlich tritt Haüy gegen Mitscherlich zunächst nicht auf, sondern macht seine Einwände durch einen seiner Schüler[2]) bekannt, Einwände, die auf den Kern der Frage nicht eingehen, die eigentlich Neues nicht enthalten, sondern seinen Standpunkt wiederholen, dass nämlich „chacune des espèces est distinguée des toutes les autres par une forme de molécule intégrante qui lui appartient exclusivement", und dass eine Identität der Winkel bei den isomorph genannten Körpern (z. B. beim Baryt und Cölestin, die eine ähnliche Grundform besitzen) nicht besteht. Aehnliches hebt Haüy selbst zwei Jahre darauf in der zweiten Auflage seines „Traité"[3]) hervor, indem er gegen Berzelius und Mitscherlich polemisirt und u. A. nachzuweisen sucht, dass die constante Form der Pyroxene von einer Grundverbindung, einem Calciumsilicat herrührt, während alle übrigen

---

[1]) Diese Aeusserung that Haüy Brochant gegenüber, der sie G. Rose mittheilte. Vergl. G. Rose, Zeitschr. der geol. Ges. 1864, **16**, 27. — [2]) Ann. chim. phys. 1820, **14**, 305. „Réflexions sur le Mémoire de M. Mitscherlich etc." In der Anmerkung heisst es: „Ces réflexions ont été recueillies dans une conversation avec M. Haüy, par un de ses élèves." — [3]) Traité de Minéralogie, 2de édit. 1822, **1**, 26 bis 52, sowie p. XIII.

Bestandtheile beigemischt sind und ohne Einfluss auf die Form bleiben, zumal man diese Beimischungen oft als Einschlüsse nachweisen kann. Ein anderer hervorragender Vertreter der Mineralogie in Frankreich, Beudant, ist weniger unversöhnlich [1]). Wenn er auch auf einige Unrichtigkeiten Mitscherlich's aufmerksam macht, so geschieht es, „um besser die Bedeutung der positiven Thatsachen hervortreten zu lassen". Er giebt zu, sich in Betreff des Systemes des Eisenvitriols geirrt zu haben, erkennt nunmehr die krystallographische Identität desselben mit dem Kobaltsalze, sowie diejenige der rhombischen Vitriole unter sich, die des Kaliumsulfats und des Ammoniumsulfats, der Doppelsulfate an, von welchen er eine noch grössere Anzahl als Mitscherlich beobachtet hatte und dabei zu ähnlichen Resultaten wie dieser gelangt war, sie aber, offenbar aus Rücksicht für die herrschenden Anschauungen, nicht veröffentlichte, denn er sagt selbst l. c., p. 331: „Des considérations particulières, étrangères à la science, m'avaient décidé à ne pas les publier de sitôt" [2]). Es gelang ihm nicht, Mischkrystalle von Kupfer- und Zinkvitriol in der Gestalt des Eisensalzes zu erhalten, er zweifelt aber nicht an der Richtigkeit der Thatsache und, falls er sie bestätigt findet, „je me contenterai d'avoir été assez heureux pour approcher très-près de la vérité, et j'abandonnerai les conjectures minéralogiques que j'avais alors tirées pour les subordonner aux conséquences que j'adopte aujourd'hui" (l. c., p. 330, Anm.).

Wenn auch vollkommene Identität der Formen jener Körper, die verschiedenartige Elemente in gleichen Proportionen enthalten, nicht immer zutrifft, meint Beudant, so ist ihre Analogie schon ein „phénomène assez important". Auch steht er auf dem Standpunkte, dass an Erzeugnissen der Laboratorien beobachtete Erscheinungen sich ganz wohl auf natürliche Minerale übertragen lassen, bei denen die Aehnlichkeit der Krystallform eine chemische Analogie voraussetzen lässt und sich als geeignetes klassificatorisches Princip erweisen würde, indem sie zugleich auf eine Gemeinsamkeit anderer Eigenschaften hindeutet, während es Aufgabe der chemischen Analyse bliebe, die eigene Natur jeder einzelnen zu derselben Gruppe gehörenden Substanz festzustellen. Noch entschiedener vielleicht bekennt sich zu den Anschauungen Mitscherlich's Berthier [3]), der aus zahlreichen Analysen rhomboëdrischer Carbonate folgert, dass unter diesen Mineralen zwar Doppelsalze (wie der Dolomit) vorkommen, die meisten aber isomorphe Mischungen sind, mit einander durch zahlreiche Uebergänge verbunden. In Deutschland schlossen sich den Ansichten Mitscherlich's u. A. Bernhardi [4]) und L. Gmelin [5]) an, von denen der Erste sich allerdings in Speculationen erging, während der Letztere einem Gegner des Isomorphismus, Marx [6]), mit Beweisen zu Gunsten der

---

[1]) Ann. chim. phys. 1820, **14**, 326 bis 335. — [2]) Vergl. auch Brochant de Villiers: Dict. des sc. nat. 1819, **9**, 446 oder S. 26 der gesonderten Ausgabe des Artikels „Cristallisation", Strassbourg 1819. — [3]) Ann. des mines 1823, **8**, 887 bis 896. — [4]) Schweigg. Journ. 1821, **32**, 1 bis 25. — [5]) Pogg. Ann. 1825, **4**, 157 bis 160. Marx hatte ein Arsenat des Natriums dargestellt, welches er für das dem Phosphat $HNa_2PO_4 . 12 H_2O$ entsprechende ansah. Da es sich aber damit nicht isomorph erwies, so zog er die von Mitscherlich gefundene Gesetzmässigkeit in Zweifel. Da zeigte Gmelin, dass das Arsenat mit 16 statt mit 24 Wasser krystallisire, also $HNa_2AsO_4 . 7 H_2O$ sei. — [6]) Berz. Jahresb. 1827, **6**, 174. Marx' Aufsatz erschien 1824 in „Isis" (wo ich ihn nicht einsehen konnte) und in Kastner's Arch. f. d. ges. Naturlehre 1824, **2**, 18 bis 35.

neuen Lehre entgegentrat. Seinerseits ermüdete Berzelius nicht, die Lehre Mitscherlich's auch lange darauf noch gegen verschiedene Zweifler zu vertheidigen [1]). Von den gegen Mitscherlich's Anschauungen erhobenen Einwänden mögen nur noch diejenigen von H. J. Brooke [2]) ihrer Wichtigkeit wegen erwähnt werden. Auf die Annahme der Gleichheit der Form bei gleicher atomistischer Constitution antwortet er mit Angaben der Winkel der Sulfate und Acetate des Bleis, Baryums und Strontiums, der Carbonate von Calcium, Zink und Eisen, welche um mehrere Grade von einander abweichen, und nimmt principiell Unterschiede auch da an, wo das Goniometer sie nicht nachweisen kann. Dass diese Auffassung sich nicht nur bei allen späteren Untersuchungen bewahrheitet hat, sondern auch theoretisch die allein richtige ist für alle dem regulären System nicht angehörenden Krystalle, ist gegenwärtig allgemein anerkannt.

Eine directe Vertheidigung seiner Ansichten gegen seine Kritiker hat Mitscherlich nicht unternommen, sondern überliess dies seinen unbedingten Anhängern, während er selbst weiter in derselben Richtung forschte und durch neue Beobachtungen seiner Lehre eine ausgedehntere Gültigkeit verschaffte. Zur Entdeckung der neuen Säure des Selens trug wesentlich die Uebereinstimmung der Form ihrer Salze mit denen der entsprechenden Sulfate und Chromate bei [3]). Ebenso konnte auf demselben Wege, d. h. auf Grund krystallographischer Uebereinstimmung der Manganate und Sulfate, die wahre Zusammensetzung der Mangansäure, ferner die der Permangansäure, welche sich in ihrem Verhalten der Perchlorsäure analog erwies, ermittelt werden [4]). Zugleich entdeckt Mitscherlich die Isomorphie des Silbers und Natriums (in den Sulfaten und Selenaten), verfolgt weiter diejenige des Ammoniums mit dem Kalium und äussert bei dieser Gelegenheit, dass sie „bietet eine Thatsache dar, welche einen neuen Weg für Untersuchungen eröffnet, welcher weiter führt, als die Resultate, welche man aus der Isomorphie der Körper, bei denen die Anzahl der Atome gleich ist, ziehen kann". (Pogg. Ann. 1830, **18**, 173.) Die Untersuchungen über das Mangan führen ihn zur Erkenntniss, dass dieses Metall in jeder seiner Oxydationsstufen einer anderen isomorphen Gruppe angehört. Als MnO ist es mit CaO, FeO etc., als Mn_2O_3 mit Fe_2O_3, Al_2O_3 etc., als $\overset{I}{R}_2MnO_4$ mit $\overset{I}{R}_2SO_4$, $\overset{I}{R}_2CrO_4$ u. s. w., endlich als $\overset{I}{R}MnO_4$ mit $\overset{I}{R}ClO_4$ isomorph. Er untersucht ferner die oxalsauren Doppelsalze der Alkalien mit den Sesquioxyden und bestätigt wiederum die Isomorphie von K mit NH_4 einerseits und der Sesquioxyde andererseits, stellt aber zugleich fest, dass die Natriumsalze eine unabhängige Reihe bilden [5]). Auch bezüglich der isomorphen Ueberwachsungen fand er neue Thatsachen, nämlich die abwechselnde Schichtung von

---

[1]) Berz. Jahresber. 1826, **5**, 180. Die „Gegner" werden nicht genannt; gemeint sind Marx und Brooke. Ibid. 1834, **13**, 54 bis 59 findet sich eine schneidige Widerlegung der Ansichten Karsten's, der in Schweigg. Journ. 1832, **65**, 320 bis 350 gegen die atomistische Theorie und den Isomorphismus aufgetreten war. — [2]) Edinb. philos. Journ. 1825, **12**, 1 bis 14. — [3]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1827, **9**, 623 bis 630; 1828, **12**, 137 bis 146; 1830, **18**, 168 bis 173. — [4]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1832, **25**, 287 bis 302. — [5]) Pogg. Ann. 1836, **39**, 196 bis 199.

$FeSO_4 . 7 H_2O$ und $(Cu, Zn) SO_4 . 7 H_2O$ [1]), wobei ein solcher Schichtkrystall eine einheitliche, durch sämmtliche Schichten durchgehende Spaltbarkeit aufweist (Pogg. Ann. 1830, **18**, 168, Anm.). Doch mögen diese Angaben genügen, um über die Ausdehnung der Forschungen Mitscherlich's auf dem Gebiete der von ihm selbst begründeten Lehre Auskunft zu geben. Freilich haben sich nicht alle von ihm auf eigenen Beobachtungen fussenden Schlussfolgerungen als richtig erwiesen [2]), aber ihm schwebte bereits „die Lösung eines wichtigen Problems ..., wie nämlich aus der Form zweier Körper die Form der daraus entstehenden Verbindung abzuleiten und zu berechnen ist", vor (Pogg. Ann. 1830, **18**, 173), einer Aufgabe, welcher in ihrer Allgemeinheit sich auch die Gegenwart noch nicht gewachsen erwiesen hat.

Wenn Mitscherlich selbst unstreitig die meisten und wichtigsten Beiträge zum Ausbau der von ihm begründeten Lehre lieferte, so waren auch andere Forscher dabei nicht unthätig. Wöhler wies nach, dass Phosphor und Arsen sich auch in den natürlichen Verbindungen (Bleierzen, in denen er zugleich die Gegenwart von Chlor richtig erkannte) vertreten [3]), ebenso dass das Perchlorat und das Permanganat des Kaliums Mischungen in allen Verhältnissen liefern, welche dieselbe Krystallform beibehalten [4]). A. Lévy [5]) stellte fest, dass $PbMoO_4$, $CaWO_4$ und $PbWO_4$ ähnliche Winkel zeigen, dass demnach Ca und Pb, auch mit der Wolframsäure verbunden, sich ebenso isomorph verhalten, wie in den Carbonaten und Phosphaten, ferner, dass Eisenphosphat und Kobaltarsenat isomorph seien. Mosander [6]) folgerte aus seinen Analysen des Titaneisens die Isomorphie und gegenseitige Vertretung von Fe_2O_3 und $FeTiO_3$. G. Rose erkannte die Isomorphie von Apatit und Pyromorphit [7]), sowie die Thatsache der isomorphen Vertretung von Chlor durch Fluor; Heeren die Isomorphie des unterschwefelsauren Calciums, Strontiums und Bleis [8]); Kersten [9]) fand in Braunbleierzen wechselnde Mengen von Calcium und bestätigte die Isomorphie von Cl und Fl; Johnston [10]) entdeckte einen Calcit mit Bleigehalt (den er Plumbocalcit nannte) und zog den Schluss,

---

[1]) Es möge schon hier gestattet sein, diese gegenwärtig allgemein übliche Schreibweise für isomorphe Mischungen zu gebrauchen, die nichts Anderes besagen will, als dass sich die gleichwerthigen Radicale in wechselnden, unbestimmten Verhältnissen ersetzen. Die Formel $(Cu, Zn) SO_4 . 7 H_2O$ ist lediglich eine Abkürzung von $m\ CuSO_4 . 7 H_2O + n\ ZnSO_4 . 7 H_2O$, wobei m und n (mit $m > n$) variable Zahlen sind. Man kann statt dessen auch $\frac{m}{m+n}$ und $\frac{n}{m+n}$ setzen und das Ganze dann als eine Molekel ausdrücken. — [2]) So z. B. meint er (Pogg. Ann. 1830, **18**, 168), dass $HKSO_4$ und $HKSeO_4$ mit S isomorph seien, ebenso $Ba(MnO_4)_2$ mit Na_2SO_4 (Pogg. Ann. 1832, **25**, 301). Da die Sulfate andererseits mit den Manganaten isomorph sind, so würde sich das wenig Wahrscheinliche einer Isomorphie von $\overset{II}{R}(MnO_4)_2$ mit $\overset{II}{R}MnO_4$ ergeben. — [3]) Pogg. Ann. 1825 **4**, 161 bis 172. — [4]) Pogg. Ann. 1833, **27**, 626 und 698. — [5]) Pogg. Ann. 1826, **8**, 513 bis 516, aus Ann. of philos. n. s. **12**, 364. — [6]) Pogg. Ann. 1830, **19**, 211 bis 221; Berz. Jahresber. 1831, **10**, 107 und 176. Ursprünglich in Kongl. Vet. Acad. Handl. Stockholm 1829, 220 (war mir nicht zugänglich). — [7]) Pogg. Ann. 1827, **9**, 185 bis 214, speciell 210 bis 212 Die Wöhler'sche Arbeit ist fälschlich citirt: Pogg. Ann. **5**, 161 statt **4**, 161. — [8]) Pogg. Ann. 1826, **7**, 179 und 185. — [9]) Schweigg. Journ. 1831, **62**, 20 bis 22. — [10]) Edinb. philos. Journ. 1829, **6**, 79, daraus Pogg. Ann. 1832, **25**, 312 bis 318.

dass auch Bleicarbonat wie das Calciumcarbonat dimorph sei, was ihn zur Aufstellung des Begriffes der „Isobimorphie“ veranlasste, welchen er dann auf die ganze Gruppe der Carbonate und des mit denselben isomorphen Kaliumnitrats ausdehnte [1]). Inzwischen wird die Ueberzeugung, dass die Winkel isomorpher Körper nicht identisch, sondern ähnlich sind, allgemein, und Naumann schlägt vor, den Ausdruck Isomorphismus durch „Homöomorphismus“ zu ersetzen [2]). Breithaupt [3]) und von Kobell [4]) acceptiren diese Bezeichnung, wobei Letzterer allerdings auch streng isomorphe Körper neben homöomorphen anerkennt. Beide Forscher suchen die Isomorphie von Schwefel, Arsen und Antimon in ihren Verbindungen mit Metallen zu beweisen, während G. Rose diese Annahme zunächst bekämpft [5]) und sich derselben erst später anschliesst [6]). Graham [7]) stellt eine alte irrthümliche Annahme von dem Isomorphismus des Kalium- und des Natriumalauns richtig und weist nach, dass beide Salze nicht gleiche Mengen Wasser enthalten. Es blieben indessen Uebertreibungen und sogenannte „Erweiterungen“ des Begriffes des Isomorphismus nicht aus, die zum Theil zu merkwürdigen speculativen Voraussetzungen führten. Körper von durchaus unähnlicher Zusammensetzung wurden, weil sie annähernd ähnliche Winkel aufweisen, kurzweg für isomorph erklärt. So sind für A. Lévy Cymophan, Humit, die Olivinminerale, Tantalit, ja sogar „krystallisirter Serpentin“ isomorph [8]); Brooke [9]) hebt die Aehnlichkeit von Zoïsit und Euklas hervor; Kobell [10]) und Breithaupt [11]) gehen so weit, dass sie nahezu alle demselben Krystallsystem angehörenden Substanzen für isomorph erklären [12]); Kobell allerdings

---

[1]) Philos. Mag. 1838, **12**, 480; Berz. Jahresb. 1840, **19**, 183, citirt irrthümlich: **11**, 480. — [2]) Die Autorschaft Naumann's erwähnt Breithaupt, Journ. f. pr. Chem. 1835, **4**, 249, ohne Angabe der Originalarbeit. — [3]) l. c. und Pogg. Ann. 1840, **51**, 510 bis 515. — [4]) Schweigg. Journ. 1832, **64**, 410 bis 418. Später Journ. f. pr. Chem. 1844, **33**, 402 bis 407. — [5]) Pogg. Ann. 1849, **76**, 75 bis 86. — [6]) „Das krystallochemische Mineralsystem“, Leipzig 1852, S. 46. — [7]) Philos. Mag. 1836, **9**, 26. — [8]) Ann. of philos. n. s. 1826, **12**, 364 und Pogg. Ann. 1826, **8**, 513. — [9]) Philos. Mag. 1831, **15**, 266 und 1838, **12**, 406. — [10]) Schweigg. Journ. 1832, **64**, 410 bis 418. Z. B. Calcit, Tellur, Pyrargyrit; Tinkal und Augit; Salpeter, Chalkosin, Cordierit, Manganit; Antimonit und Epsomit u. s. w. — [11]) Journ. f. pr. Chem. 1835, **4**, 249. Die homöomorphen Gruppen bilden Intervalle, „in die nichts gehört“ (S. 250). Auch Aehnlichkeit in verschiedenen Systemen (z. B. Granat und Vesuvian) wird betont. Da S, As und Sb sich in den „Markasiten“ vertreten, S aber dimorph ist, so müssen As und Sb nach Breithaupt mindestens trimorph sein und ausser ihrer hexagonalen Gestalt noch eine rhombische und eine hemirhombische (monokline) besitzen! Die Annahme, dass Wolfram- und Tantalsäure (im Wolfram und Columbit als Eisenverbindung) isomorph seien, hat später, mit Unrecht, auch in G. Rose (Pogg. Ann. 1845, **64**, 171 und 336) einen Vertheidiger gefunden. — [12]) Trotzdem es an Warnungen gegenüber solchen Willkürlichkeiten nicht gefehlt hat, haben doch auch andere Mineralogen dieselbe Bahn von zweifelhaftem Werthe betreten, so Brooke in seinem „On geometrical isomorphism of crystals“ (Phil. Trans. 1857, 29); Herr A. E. v. Nordenskiöld in seinem „Bidrag till läran om den kristallografiska isomorfin och dimorfin“ (K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1862, **2**, Nr. 6, 1. Mars 1858); Herr J. D. Dana in Ann. Lyc. Nat. Hist. New York 1854, **6**, 37; Amer. Journ. sc. 1850 [2], **9**, 220 und 407; **10**, 121; 1851, **12**, 204; 1854, **17**, 84 und 210 u. s. w. und neuerdings leider auch ein so hervorragender Forscher wie Herr Mallard (Bull. soc. min. de France 1884, **7**, 349 ff.). In beschränkterem Maasse ist auch Herr Wyrouboff (Bull. soc. min. de France 1881, **4**, 120) bestrebt gewesen, zahlreiche Körper auf ein ähnliches Axenverhältniss zurückzuführen.

mit der Bemerkung: „Uebrigens bin ich weit entfernt, aus einzelnen Beobachtungen einen Umsturz bisher geltender Ansichten versuchen zu wollen und empfehle nur ähnliche Beobachtungen der Aufmerksamkeit der Mineralogen und Krystallographen“ (l. c., S. 418). Wie unbegründete Annahmen stets neuer Hypothesen zu ihrer Stütze bedürfen, so geschah es in diesem Falle auch. Um die Isomorphie von Na_2SO_4 mit $Ba(MnO_4)_2$ zu erklären, schlug Thomas Clark[1]) vor, das Atomgewicht des Natriums zu verdoppeln und schrieb übereinstimmend $Na2SO_4$ und $Ba2MnO_4$, wovon die Folge war, dass er $NaMnO_4$ nicht anders ausdrücken konnte, als durch $Na4MnO_4$. Johnston[2]) wollte seinerseits die Vertretung von K durch NH_4 und die gewagte Annahme der Isomorphie von S und K_2SO_4 (nach seiner Schreibweise $\dot{K}\dddot{S}$) dadurch erklärlich machen, dass er sich das Kalium aus RR'_4 zusammengesetzt und Schwefel als eine Verbindung $RR' + R''R'_3$ dachte! Nach dieser kühnen Voraussetzung fügt er freilich hinzu: „If therefore we can depend on the chemical analyses and the crystalline mesurements of the above substances, it is not universally true, that like crystalline forms indicate like chemical formulae“ (l. c., p. 410). Derlei excentrische Ansichten blieben freilich nicht unbeanstandet. Phillips[3]) wendet sich sowohl gegen Brooke, als auch gegen Clark und Johnston und bemerkt, dass es nicht anginge, verschieden zusammengesetzte Oxyde für isomorph anzusehen, dass es ferner willkürlich sei, Atomgewichtszahlen zu halbiren oder zu verdoppeln, und dass man sie ebenso gut mit 19 oder einer anderen beliebigen Zahl multipliciren könnte. Dem Grafen Schaffgotsch[4]), der auch für die Isomorphie von Na_2SO_4 und $Ba(MnO_4)_2$ eintritt, entgegnet Berzelius[5]), dass es ebenso unrecht sei, „die Resultate der Isomorphie zu verwerfen, weil sie nicht in allen Fällen die Gleichartigkeit der Zusammensetzung beweisen, als es unrecht ist, sie durch theoretische Speculationen zu dieser Eigenschaft erheben zu wollen“. Indessen lassen sich selbst die ausgezeichnetsten Männer jener Zeit so weit hinreissen, dass G. Rose in einer Abhandlung „über eine bemerkenswerthe Analogie in der Form zwischen gewissen Schwefel- und Sauerstoffsalzen“[6]), auf Grund der Beobachtung, dass Cu_2S, Ag_2S und PbS in wechselnden Mengen mit einander krystallisiren können, die Ansicht ausspricht, der Bournonit ($Pb_2Cu_2Sb_2S_6$) verhalte sich zum Pyrargyrit (Ag_3SbS_3), wie Aragonit zum Calcit. Er betont zwar, er wolle dabei noch keine Isomorphieen annehmen, glaubt aber, dass solche Fälle „würden uns nöthigen, die Lehre des Isomorphismus aus einem höheren Gesichtspunkte zu betrachten, der uns aber jetzt noch verborgen ist“ (l. c., S. 294).

Ihren Höhepunkt erreichen die Speculationen in Th. Scheerer's „polymerem Isomorphismus“, Hermann's „Heteromerie“ und den Ar-

---

[1]) Nicht Clarke, wie derselbe irrthümlicher Weise oft citirt wird. On a difficulty in isomorphism and in the received constitution of the oxygen salts. Thomson's Records 1836, **3**, 433 bis 443 und **4**, 45 bis 53; auch Ann. Chem. Pharm. 1838, **27**, 160 bis 167. — [2]) Philos. Mag. 1838, **13**, 405 bis 412. In Berz. Jahresb. 1840, **19**, 183 ist diese Abhandlung fälschlich citirt: Philos. Mag. **12**, 405. — [3]) Philos. Mag. 1838, **12**, 407 bis 412; Berz. Jahresb. 1840, **19**, 183, citirt irrthümlich **11**, 407. — [4]) Pogg. Ann. 1839, **48**, 335. — [5]) Berz. Jahresb. 1841, **20** (Abth. 2), 6. — [6]) Pogg. Ann. 1849, **76**, 291 bis 294.

beiten von Delafosse. Durch eine Reihe von Arbeiten hat Th. Scheerer[1]) zu begründen gesucht, dass isomorphe Körper nicht nur dann zu Stande kommen, wenn gleichwerthige Atome (oder Radicale) sich Atom für Atom vertreten, sondern auch dann, wenn an Stelle von *m* Atomen *n* Atome treten. Er glaubte ermittelt zu haben, dass MgO, FeO und andere ähnliche Oxyde durch $3\,H_2O$, dass CuO durch $2\,H_2O$, dass $2\,SiO_2$ durch $3\,Al_2O_3$ ersetzt werden können, ohne dass eine wesentliche Aenderung der Gestalt stattfindet. Aber sein Beweismaterial schöpfte er, wie ihm später bewiesen werden konnte, aus dem Gebiete der Pseudomorphosen (so ist Aspasiolith ein zersetzter Cordierit unter Beibehaltung dessen Form; Serpentin eine Pseudomorphose nach Olivin), oder verglich in der That isomorphe Verbindungen mit analoger Zusammensetzung, ohne die letztere genau zu kennen. Für diesen letzteren Fall ist bezeichnend die thatsächlich bestehende, bereits von Lévy gekannte[2]) Isomorphie von Vivianit ($Fe_3P_2O_8 . 8\,H_2O$) und Kobaltblüthe oder Erythrin ($Co_3As_2O_8 . 8\,H_2O$): bei der letzteren Verbindung nimmt Scheerer nur $6\,H_2O$ an und sucht beide Verbindungen dadurch auf eine gemeinsame stöchiometrische Formel zurückzuführen, dass er sich $3\,H_2O$ durch FeO ersetzt denkt und gelangt zu den Ausdrücken $\overset{\cdot}{Fe}_5\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ und $\overset{\cdot}{Co}_5\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{As}}$, und dergleichen mehr. — Hermann's langathmige Aufsätze[3]) über die von ihm aufgestellte Heteromerie bilden keinen Fortschritt in der Wissenschaft und in der Frage über den Zusammenhang zwischen Krystallform und Zusammensetzung. Heteromer nennt er diejenigen Krystalle, deren „Moleküle von gleicher Form stöchiometrisch verschieden zusammengesetzt" sind[4]), ja sogar deren verschiedene Theile, verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Nach unseren jetzigen Begriffen wären es unhomogene Körper, mit denen sich zu befassen, um Gesetzen nachzuspüren, Niemandem einfallen würde. Aber Hermann wirft mit seiner Heteromerie auch Fälle zusammen, die wirkliche homogene isomorphe Mischungen sind, Körper, die sich durch einfache stöchiometrische Formeln ausdrücken lassen. Die Richtigkeit vieler von ihm angeführter Thatsachen lässt sich weder bezweifeln noch leugnen: was ihm aber fehlt, ist die Richtigkeit der Deutung dieser Thatsachen, die um so leichter wäre, als sie durch Mitscherlich's grundlegende Arbeiten von selbst gegeben war. Es hat an Widerlegungen und Bekämpfung der Ansichten

---

[1]) Nach der Arbeit Pogg. Ann. 1846, **68**, 319 bis 375, in welcher Scheerer seinen „polymeren Isomorphismus" aufstellte, veröffentlichte er zahlreiche Abhandlungen über denselben Gegenstand in Poggendorff's Annalen, in dem Journ. f. pr. Chemie, die hier alle anzuführen überflüssig ist. Eine Zusammenfassung seiner Ansichten bis zum Jahre 1850 gab er im Artikel „Isomorphismus und polymerer Isomorphismus" im Handwörterb. d. Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, welcher auch gesondert erschien (bei Fr. Vieweg u. Sohn). Dann folgen weitere Aufsätze in Pogg. Ann. unter dem Titel: „Beiträge zur näheren Kenntn. des polym. Isomorphismus" u. s. w. Vergl. die Bände **84** (1851) bis **95** (1855). — [2]) Pogg. Ann. 1826, **8**, 513. — [3]) Diese Aufsätze findet man hauptsächlich im Journ. f. pr. Chemie. — [4]) Journ. f. pr. Chem. 1858, **74**, 256. Im Journ. f. pr. Chem. 1848, **43**, 48 sagt Hermann: „Die Grundlehre der Heteromerie ist also: Körper von gleicher Form können sich vereinigen zu Krystallen von entsprechender Form, wenn sie Attraction zu einander haben und zwar unbehindert verschiedener stöchiometrischer Constitution."

Scheerer's wie Hermann's nicht gefehlt[1]), aber es sind an zwei Decennien erforderlich gewesen, ehe man aufhörte, denselben eine unverdiente Beachtung zu schenken[2]).

Delafosse[3]) erkennt sowohl Mitscherlich's Isomorphismus an, als auch einen solchen zwischen Körpern verschiedener Systeme[4]) und zwischen Verbindungen von vollkommen abweichender Zusammensetzung. Diesen letzteren bezeichnet er als Plesiomorphismus[5]) und will denselben ebenfalls über die Grenzen eines Systemes wirksam und gültig anerkannt wissen. Der Würfel ist für ihn nur ein Mittelglied in der Reihe spitzer und stumpfer Rhomboëder. Von 140 ihm bekannten, rhombisch krystallisirenden Substanzen besitzen nach seinen Erfahrungen über 50 einen zwischen 118 und 122° und an 30 einen zwischen 88 und 92° schwankenden Prismenwinkel, sind also theils mit hexagonalen, theils mit tetragonalen Gestalten „plesiomorph". Hiermit schliesst leider nicht die Reihe verworrener Ansichten und Theorien. So hat Herr A. E. v. Nordenskiöld[6]) in eine und dieselbe isomorphe Gruppe Salze mit verschiedenem Wassergehalte, wasserfreie und wasserhaltige, einfache und Doppelsalze, solche, in denen die Säureradicale eine verschiedene Anzahl Sauerstoffatome enthalten, und dergleichen mehr gesteckt. Es hätte diese sogenannte „Erweiterung" des Begriffes des Isomorphismus eher zur Untergrabung, als zur Entwickelung der Mitscherlich'schen Lehre beigetragen, wäre diese letztere von ihrem genialen Begründer nicht auf einem so unerschütterlich festen Boden errichtet worden, um in ihrer Einfachheit und Klarheit allen Zerrungen zu widerstehen und alle Versuche, sie zu verunstalten, zu überdauern.

---

[1]) Vergl. z. B. Haidinger, Pogg. Ann. 1847, **71**, 266 und die von Scheerer im Journ. f. pr. Chemie 1848, **43**, 10 angeführten, gegen ihn gerichteten Kritiken Naumann's, Blum's und Herrn Rammelsberg's. — [2]) H. Kopp äussert darüber in den Ber. chem. Ges. 1879, **12**, 909: „Bezüglich der Lehre vom sog. polymeren Isomorphismus . . . ist allerdings die Wissenschaft nachher zur Tagesordnung übergegangen." — [3]) Compt. rend. 1851, **32**, 535 bis 539: „Sur le plésiomorphisme des espèces minérales c'est à dire sur les espèces dont les formes offrent entre elles le degrès de ressemblance qu'on observe dans les cas d'isomorphisme ordinaire, sans que leurs compositions atomiques puissent se ramener à une même formule." Vordem hatte Delafosse eine Anzahl anderer Arbeiten über die Beziehungen der Krystallform zur chemischen Zusammensetzung veröffentlicht, in denen er unter Anderem bestrebt ist, in willkürlicher Weise aus der chemischen Formel die Form der Krystallmolekel zu construiren. Vergl. Mém. des Savants étrangers 1843, **8**, 641 bis 690; Auszug: Compt. rend. 1840, **11**, 394; Bericht an die Akademie: Compt. rend. 1840, **12**, 205; Mém. Savants étrangers 1852, **13**, 542; Ann. des mines 1851, **19**, 3; Auszug: Compt. rend. 1848, **26**, 90; Bericht: ibid. 1851, **32**, 345; Besprechung von C. de Marignac: Arch. sc. phys. nat. 1851, **17**, 33. Darin bekämpft Verf. die Ansichten von Delafosse und weist nach, dass gleicher Wassergehalt bei verschieden gestalteten Körpern vorkomme, dass nicht die Anzahl der Atome für die Form maassgebend sei; z. B. gebe es unter den Oxyden Verbindungen verschiedenster Art, $\overset{III}{R}O$, $\overset{II}{R}_2O$, $\overset{III}{R}_2O_3$, R_3O_4 (= $\overset{II}{R}O$, $\overset{III}{R}_2O_3$), denen die gleiche Form des regulären Oktaëders zukomme. — [4]) Eine von Auguste Laurent vertretene Ansicht, von welcher später die Rede sein wird. — [5]) Delafosse schreibt diesen Ausdruck Johnston zu, ohne die bezügliche Arbeit des Letzteren zu citiren. Nach Fournet (Histoire de la dolomie in Ann. soc. d'agricult. etc., Lyon 1847, **10**, 54) soll Miller die Bezeichnung „Plesiomorphismus" im Sinne von Isomorphismus vorgeschlagen haben. Die betreffenden Arbeiten der beiden englischen Autoren kenne ich nicht. — [6]) Bidrag till läran om den kristallografiska isomorfin och dimorfin. K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1862, **2**, Nr 6, 1. Mars 1858.

Isomorphismus als Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes[1]).

Bald nach der Entdeckung des Isomorphismus, und zwar bei Gelegenheit seiner vergleichenden Studien über die Zusammensetzung der Selenate, Chromate und Manganate und über die auffallende Aehnlichkeit, welche die Krystalle dieser Salze mit einander und mit den entsprechenden Sulfaten aufweisen, wurde Mitscherlich[2]) darauf geführt, dass die Gewichtsmenge des Selens z. B., welche in einem Selenat enthalten ist, zu der Menge Schwefel eines damit isomorphen Sulfates desselben Metalles in demselben Verhältnisse wie die Atomgewichte dieser beiden Elemente zu einander stehen muss, wenn die Gewichtsmengen der übrigen Elemente (Metall und Sauerstoff) in beiden Fällen die gleichen sind. — Die beiden Salze, an denen Mitscherlich die Isomorphie des Selens und Schwefels auffiel und die zur Entdeckung der neuen Säure des Selens führten, waren das neutrale Kaliumsulfat und das neutrale Kaliumselenat. Unter Annahme einer auf die Isomorphie sich stützenden analogen Zusammensetzung mussten die Formeln K_2SO_4 und K_2SeO_4 und die procentischen Zahlen sein:

für K_2SO_4		für K_2SeO_4	
K = 44,83	Proc.,	K = 35,29	Proc.
O = 36,78	„	O = 28,96	„
S = 18,39	„	Se = 35,75	„

Drückt man eines bequemeren Vergleiches wegen beim Kaliumselenat die Mengen K und O mit denselben Zahlen aus wie beim Sulfat, so wird dessen Zusammensetzung sein: K = 44,83, O = 36,78, Se = 45,40 und es müssen dann die Zahlen 18,39 und 45,40 sich wie die Atomgewichte von Schwefel und Selen verhalten. Nimmt man nun S = 32 als bekannt an, so ergiebt sich für das Selen das Atomgewicht 79.

Wären alle Verbindungen, für die mit Recht oder Unrecht im Laufe der Zeit ein Isomorphismus angenommen worden ist, von durchaus analoger Zusammensetzung, d. h. mit anderen Worten, verträten sich die Elemente entweder, selbst ungeachtet ihrer verschiedenen Werthigkeit, stets Atom für Atom oder ihrer Werthigkeit entsprechend, so würde der Isomorphismus sich ebenso gut wie andere Methoden (Dampfdichte, specifische Wärme) zur Ermittelung der Atomgewichte eignen. Eine solche Constanz besteht aber nicht; vielmehr trifft anscheinend bald das Eine, bald das Andere zu. Nach und nach sind Fälle bekannt geworden, bei denen von Manchen eine unzweifelhafte Isomorphie angenommen wird, trotz ebenso unzweifelhaft bestehender Unterschiede in der Formel.

Das älteste in dieser Beziehung bekannt gewordene Beispiel ist dasjenige des $CaCO_3$ (Calcit) und $NaNO_3$[3]), welches später in der angeb-

---

[1]) Vergl. H. Kopp, Ueber Atomgewichts-Feststellungen und die Verwerthung des Isomorphismus für denselben. Ber. d. chem. Ges. 1879, 12, 868 bis 924. Loth. Meyer, Moderne Theorien, 5. Aufl., Breslau 1884, 115 bis 128. — [2]) Pogg. Ann. 1827, 9, 623. — [3]) Als erster Beobachter dieser Isomorphie gilt immer Marx, derselbe äussert indessen in seiner Abhandlung „über eine merk-

lichen Isomorphie von $CaCO_3$ (Aragonit) mit KNO_3 [1]) ein Gegenstück fand. — Des Versehens von Mitscherlich selbst in Betreff der vermeintlichen Isomorphie von Na_2SO_4 mit $Ba(MnO_4)_2$ ist bereits (S. 89, Anm. 2) gedacht worden, ebenso der Bestrebungen von Thom. Clark und Johnston (S. 91), solche Fälle durch willkürliche Multiplication bezw. Division der angenommenen Atomgewichtszahlen mit den Anforderungen der Isomorphie in Einklang zu bringen. Durch dieses Verfahren konnte natürlich nur erreicht werden, dass anderen zweifellos isomorphen und gleiche Constitution besitzenden Körpern nunmehr von einander abweichende Formeln zugeschrieben werden mussten. Aber abgesehen von solchen entweder nicht allgemein anerkannten oder gegenwärtig allseitig verworfenen Fällen von Isomorphie, sind weitere bekannt geworden, welche den Isomorphismus für die Feststellung des Atomgewichtes ungeeignet erscheinen lassen. Herr de Marignac [2]) hat z. B. gezeigt, dass folgende (je in einer Horizontalreihe aufgeführte) Verbindungen so ausgesprochen ähnliche Krystallformen und geometrische Constanten besitzen, dass man sie für isomorph anzusehen berechtigt ist:

$K_2TiFl_6.H_2O$	$K_2NbOFl_5.H_2O$	$K_2WO_2Fl_4.H_2O$
$CuTiFl_6.4H_2O$	$CuNbOFl_5.4H_2O$	$CuWO_2Fl_4.4H_2O$
$NH_4.CuTiFl_7.4H_2O$	—	$NH_4.CuWO_2Fl_5.4H_2O$
—	$(NH_4)_2NbOFl_5$	$(NH_4)_2WO_2Fl_4$.

Sollte man hier eine wahre Isomorphie annehmen und nicht eine später zu besprechende Erscheinung (Morphotropie), welche sich eher dazu eignet, um die nahen krystallographischen Beziehungen dieser abweichend zusammengesetzten Salze zu erklären, so würde man zugleich zu der bereits angedeuteten Annahme einer Substitution Atom für Atom auch bei ungleichwerthigen Elementen gezwungen sein. Man kann freilich die Radicale $TiFl_2$, $NbOFl$, WO_2 als gleich-, und zwar zweiwerthig, oder auch Ti, NbFl, WO als vierwerthige Radicale betrachten, wobei im letzteren Falle auch noch die Annahme einer Substitution von Fl_2 durch O erforderlich wird; eine Erklärung ist dies indessen, streng genommen, nicht, sondern nur eine Umschreibung der Thatsache selbst.

Eine auffallende Gestaltenähnlichkeit wies Herr Alf. Cossa nach für das Didymmolybdat [3]), das Didymwolframat [4]), das Cermolybdat und das Cerwolframat [5]) mit der Reihe des Scheelits ($CaWO_4$), zu welcher bekanntlich ausserdem noch $PbWO_4$, $PbMoO_4$ und, nach Herrn Th. Hiortdahl's Untersuchungen [6]), $CaMoO_4$, $SrMoO_4$, $BaMoO_4$ gehören. Aus derselben

---

würdige Eigenschaft des salpetersauren Natrons" (Schweigg. Journ. 1827, 49, 166), dass diese Isomorphie schon von Anderen bemerkt worden sei. Vergl. ferner: Frankenheim, Die Lehre von der Cohäsion, Breslau 1835, 353. Derselbe in Pogg. Ann. 1836, 37, 516; ibid. 1854, 92, 354; 93, 14. — [1]) Johnston, Philos. Mag. 1838, 12, 480. G. Rose, Pogg. Ann. 1849, 76, 291. Derselbe, Ber. d. chem. Ges. 1871, 4, 104. Vergl. ferner die darauf bezügliche Litteratur bei H. Kopp, Ber. d. chem. Ges. 1879, 12, 914 ff. — [2]) Ann. chim. phys. 1863 [3], 69, 5 bis 86; auch Compt. rend. 1862, 55, 888; ferner: Compt. rend. 1865, 60, 234 bis 237 u. 1355 bis 1357; Arch. sc. phys. et nat. 1865, 23, 167 bis 182 u. 249 bis 282. — [3]) Compt. rend. 1884, 98, 990; Referat in Zeitschr. f. Kryst. 1886, 11, 192. — [4]) Accad. d. Lincei 1878 — 1879 [3], Trans. 3, 25 u. 26; 1880 — 1881 [3], Trans. 4, 233; Gazz. chim. it. 1880, 10, 467. Vergl. auch Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 447 u. 631 und ibid. 1881, 5, 602. — [5]) Accad. d. Lincei 1886 [4], Rendic. 2, 1. Sem., 320. — [6]) Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 411.

schloss Herr Cossa auf die Formeln $DiMoO_4$, $DiWO_4$, $CeMoO_4$ und $CeWO_4$, also auf die Zweiwerthigkeit des Didyms und Cers und auf das Atomgewicht 96,6 bezw. 94,1, während andere Beobachtungen zu dem Atomgewicht 145 bezw. 141,2 und zu einer Drei- oder Vierwerthigkeit sowohl des Didyms, als auch des Cers führen. Nach dieser letzteren Annahme würde man den erwähnten Salzen die Formeln $Di_2(MoO_4)_3$ u. s. w. zuschreiben müssen und dann freilich die Isomorphie derselben mit denjenigen der zweiwerthigen Elemente der Calcium-Baryum-Gruppe nicht erklären können. Allein zu Gunsten einer wirklichen Isomorphie macht Herr Cossa mit Recht die von ihm beobachtete Thatsache geltend, dass manche Calcium- und Bleiminerale einen wechselnden Gehalt an Didym und Cer aufweisen, ebenso dass es ihm gelungen sei, isomorphe Mischungen des Didymmolybdats mit dem Calcium- bezw. dem Bleimolybdat zu erhalten.

Wie unsicher indessen die Ermittelung der Atomgewichte aus dem Isomorphismus ist, oder wie schwer es in gewissen Fällen ist, das auf Grund des Isomorphismus erhaltene Atomgewicht mit dem auf anderem Wege bestimmten (— dasjenige des Didyms = 145 wurde aus der specifischen Wärme des Metalles abgeleitet —) in Einklang zu bringen, zeigt das angeführte Beispiel zur Genüge. In vielen Fällen ist aber der Isomorphismus ein willkommenes Mittel, um die auf anderem Wege bestimmten Atomgewichte einer Controle zu unterziehen. Auch hat derselbe mehrfach eine Revision von Atomgewichtszahlen veranlasst. So hat z. B. die Uebereinstimmung der Gestalten des Vanadinits mit denjenigen des Apatits ($Ca_5P_3O_{12}Fl$), welche für das erste der beiden Minerale eine analoge Formel, d. h. $Pb_5V_3O_{12}Cl$, vermuthen liess, zu der bekannten schönen Arbeit des Herrn Roscoe über das Vanadin und zur Feststellung des richtigen Atomgewichtes dieses Elementes geführt[1]). Hätten wir einen ausreichenden Maassstab, um den Isomorphismus von Verbindungen, deren Zusammensetzung uns nur procentisch bekannt ist, zu beurtheilen, so wäre im bejahenden Falle diese Eigenschaft ein unzweideutiges Mittel zur Feststellung des Atomgewichtes. Es kommen indessen Formähnlichkeiten bei Verbindungen vor, die chemisch durchaus nicht analog sind. Das beste Beispiel liefern in dieser Beziehung die dem regulären Systeme angehörenden zahlreichen Körper von der mannigfaltigsten Zusammensetzung, wie PbS (Bleiglanz), KCl (Sylvin), $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ (Alaun), $CaFl_2$ (Fluorit), Cu_2O (Cuprit), $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ (Kalkthongranat), $NaAl_4(SiO_4)_4Cl$ (Sodalith) u. a. mehr, welche in Folge der Unveränderlichkeit der geometrischen Constanten im genannten Systeme nicht nur eine Aehnlichkeit, sondern auch absolute Identität ihrer Gestalten aufweisen. Aber auch in anderen Systemen fehlt es an solchen Substanzen nicht, die ohne Analogie in ihrer Zusammensetzung durchaus nahe geometrische Verhältnisse zeigen. Deshalb hat man auf sie die Bezeichnung isogon angewandt. Dem Isogonismus ist ein theoretischer Werth nicht beizumessen, da es illusorisch wäre, darunter irgend eine verborgene Gesetzmässigkeit zu vermuthen. Um aber zu entscheiden, ob zwei ähnlich gestaltete Körper wirklich isomorph oder nur zufällig isogon sind, hat man, dem Vorgange von Mitscherlich folgend, als Maassstab für den wahren

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1868, Supplb. **6**, 77; 1870, Supplb. **7**, 70; 1872, Supplb. **8**, 95.

Isomorphismus die Fähigkeit, Mischkrystalle nach wechselnden Verhältnissen zu liefern, feststellen wollen. Hierbei ist aber zu erinnern, dass die Bildung von Mischkrystallen nur bei Körpern mit annähernd gleichem Löslichkeitsvermögen möglich ist. In Fällen, bei denen diese Bedingung nicht zutrifft, will H. Kopp[1]) als Ersatz für dieselbe die Fähigkeit zur Bildung orientirter Ueberwachsungen oder regelmässiger Schichtkrystalle in Anspruch nehmen. Nun sind aber solche Ueberwachsungen einer Substanz durch eine andere, wenn von denjenigen Fällen abgesehen wird, bei denen die beiden in Betracht kommenden Körper (z. B. die verschiedenen Alaune) auch Mischkrystalle zu liefern im Stande sind, überaus selten, ja beschränken sich eigentlich nur auf die einzig verbürgte von $CaCO_3$ (Calcit) durch $NaNO_3$. Auf Grund eines Falles dürfte es indessen nicht rathsam erscheinen, eine allgemeine Schlussfolgerung zuzulassen, und ist daher die Annahme, dass eine Entstehung von Schichtkrystallen ein ausreichendes Kriterium für den Isomorphismus zweier Körper sei, vorläufig, aus Mangel an weiteren analogen Fällen mindestens verfrüht.

Nimmt man die mehrerwähnten beiden Salze $CaCO_3$ und $NaNO_3$ aus dem angeführten Grunde des Zustandekommens von Ueberwachsungen als isomorph an, so huldigt man damit der anfänglich von Mitscherlich ausgesprochenen, später aber aufgegebenen Ansicht, dass die Isomorphie auf der gleichen Anzahl der eine Verbindung zusammensetzenden Atome beruht und unabhängig von der Natur derselben sei. Es war die Thatsache der isomorphen Vertretung von K durch das zusammengesetzte Radical NH_4, welche Mitscherlich bekanntlich veranlasste, die ursprüngliche Fassung seines Satzes zu verlassen. Will man aber jetzt nur die Substitution Atom für Atom, selbst bei Ungleichwerthigkeit derselben, als der Isomorphie zuträglich anerkennen, so geräth man in einen unlösbaren Widerspruch. Es wäre dann K und NH_4 nicht isomorph. Da aber als Kriterium für die Isomorphie zweier Körper von ähnlicher Gestalt in erster Linie ihre Fähigkeit, Mischkrystalle zu liefern, angesehen wird, so bliebe nichts Anderes übrig, als entweder die unbestrittene Thatsache der Bildung von Mischkrystallen aus einem Kalium- und einem analog zusammengesetzten Ammoniumsalze zu leugnen, oder zu bekennen, dass das Zustandekommen von Mischkrystallen keinen Maassstab für die Isomorphie derjenigen Körper abgiebt, welche gleiche Form und gleiche Zusammensetzung besitzen. Allerdings hat die Erfahrung gezeigt, dass zu Mischkrystallen nicht nur analog constituirte, sondern ineiner anderen Weise mit einander chemisch verwandte, später zu behandelnde Körper zusammentreten können. Hier handelt es sich aber um die oben besprochenen Erscheinungen und ihre Beurtheilung, und da wäre es doch wohl einfacher und den Thatsachen durchaus entsprechend, eine Isomorphie sowohl bei Substitution nach der Werthigkeit, als auch bei einer solchen Atom für Atom, ungeachtet der Verschiedenheit der Valenz dieser letzteren, unter Annahme sei es einer wechselnden Werthigkeit, sei es eines Zustandekommens ungesättigter Verbindungen, anzuerkennen. Das Beispiel von $CaCO_3$ und $NaNO_3$ würde dann freilich in keine der aufgestellten Kategorien hineingehören; denn weder ist eine wechselnde

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1879, 12, 868 bis 924.

Werthigkeit für Ca, Na oder C, noch eine Vierwerthigkeit für N anzunehmen, ebenso wenig wie sich $NaNO_3$ als ungesättigte Verbindung auffassen lässt. Das Beispiel würde ebenso isolirt dastehen, wie es als isolirter Fall von Ueberwachsungen zweier sich zu Mischkrystallen nicht vereinigenden Körper gelten darf. Zu vergessen ist endlich auch nicht, dass wir sonst keinen weiteren verbürgten Fall von Substitution von Ca durch Na[1]) und von C durch N bei isomorphen Körpern zu verzeichnen haben und auch durch den Hinweis, dass die Summe der Werthigkeit in beiden Verbindungen dieselbe (d. h. 12) ist, nicht viel erreicht wird.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass zur Bestimmung des Atomgewichtes eines Elementes mit Hülfe des Isomorphismus:

1. Elemente in ungebundenem Zustande nicht verwerthbar sind, sondern nur ihre Verbindungen;

2. bei der das fragliche Element enthaltenden Verbindung genau dieselbe Constitution, wie bei derjenigen, welche zum Vergleiche herangezogen wird, vorausgesetzt werden muss;

3. die Kenntniss des Atomgewichtes mindestens eines der Glieder jener isomorphen Reihe (vergl. den folgenden Abschnitt) erforderlich ist, welcher auch das Element angehört, dessen Atomgewicht zu bestimmen ist.

Gehört ein Element gleichzeitig zwei isomorphen Reihen an, so vermag sein Atomgewicht durch den Vergleich seiner Verbindungen mit denjenigen je eines Elementes aus jeder der beiden Reihen um so sicherer bestimmt zu werden. Auch kann ein solches Element als Vermittler zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente der zweiten Reihe dienen.

Isomorphe Reihen der Elemente.

Die zahlreichen, von Mitscherlich selbst und nach ihm ausgeführten krystallographischen Untersuchungen, sowohl an natürlichen Mineralen, als auch an Erzeugnissen der Laboratorien, haben erwiesen, dass gewisse Elemente und zusammengesetzte Radicale in ihren analogen Verbindungen einander vertreten können, ohne wesentliche Veränderung der geometrischen Constanten. Solche Elemente bilden isomorphe Reihen, deren Glieder meist äquivalent sind, d. h. gleiche Werthigkeit besitzen. Es sind indessen auch Fälle bekannt, dass ungleichwerthige Atome einander isomorph vertreten, sodass ungleichwerthige Elemente einer und derselben Reihe zugerechnet werden müssen. So gehört das vierwerthige Blei mit in die Reihe der zweiwerthigen Elemente des Calciums, Strontiums u. s. w.; so schliesst sich das sechswerthige Molybdän an die vierwerthigen Elemente Titan, Zirkonium, Zinn u. s. w. an. Liefern solche Elemente, welche als verschiedenwerthig gelten, analog zusammengesetzte Verbindungen — denn von solchen ist hier nur die Rede —, so müssen diese letzteren zum Theil als ungesättigte angesehen werden. Zieht man es jedoch vor, solche un-

[1]) Man könnte freilich als ein weiteres Beispiel einer solchen Substitution $NaAlSi_3O_8$ (Albit) und $CaAl_2Si_2O_8$ (Anorthit) anführen, zumal in den sogenannten Plagioklasen Mischungen beider Verbindungen mit wechselndem Gehalt an Na und Ca vorliegen. Wir werden indessen weiter sehen, dass für die Beziehungen dieser Verbindungen zu einander auch noch eine andere Erklärung möglich ist.

gesättigte Verbindungen nicht anzunehmen, so bleibt der Ausweg der Annahme einer wechselnden Valenz der Elemente übrig und es würde dann bei den vorerwähnten Beispielen das Blei als zwei- und vierwerthig, das Molybdän als vier- und sechswerthig aufzufassen sein.

Wollte man auf Grund der Isomorphie auf die Werthigkeit und den Wechsel derselben bei Elementen Schlüsse ziehen, so würde man, bis auf wenige Ausnahmen, die Wahrnehmung machen, dass die Elemente ihre Geradwerthigkeit bezw. Ungeradwerthigkeit beibehalten. Verwirft man dagegen den Wechsel der Valenz, so würde man sagen können, dass in isomorphen Körpern in den meisten Fällen geradwerthige Elemente einerseits und ungeradwerthige andererseits sich gegenseitig zu ersetzen vermögen. Als Ausnahme darf vor allen Dingen das Mangan gelten, welches bald geradwerthig, bald ungeradwerthig auftritt, oder bei anderen Voraussetzungen bald geradwerthige, bald ungeradwerthige Elemente ersetzt.

Elemente mit wechselnder Valenz werden demnach naturgemäss auch nicht einer einzigen isomorphen Reihe, sondern zwei oder auch mehreren angehören. In Folge dessen ergiebt es sich ohne Weiteres, dass ein Zusammenhang zwischen den isomorphen Reihen und denjenigen, die sich aus der Periodicität der Atomgewichte ergeben, nur in allgemeinen Zügen besteht.

Im Nachstehenden soll ein Versuch gemacht werden, die bisherigen Ergebnisse krystallographischer Untersuchungen an isomorphen Körpern durch Zusammenstellung der Elemente (und einiger weniger zusammengesetzten Radicale) in Reihen zum Ausdruck zu bringen. Indessen ist von vornherein hervorzuheben, dass manche Elemente vorläufig in keine dieser Reihen mit Sicherheit unterzubringen sind. Sieht man ab von solchen Elementen, deren Bestehen nicht verbürgt ist[1]), und berücksichtigt nur die übrigen 68, so fehlen doch noch bei mindestens sechs von ihnen ausreichende Anhaltspunkte für die Zuordnung in eine isomorphe Reihe. Es sind dies:

Bor, Scandium, Ytterbium, Kohlenstoff, Sauerstoff, Terbium.

Eine Vollständigkeit bei der Aufzählung isomorpher Körper wird hier nicht beabsichtigt; einige typische Beispiele anzuführen, dürfte indessen nicht unzweckmässig erscheinen. Viele derselben sind der vorzüglichen Arbeit des Herrn Haldor Topsöe: „Om Forholdet mellem Sammensaetning, Krystalform og Vaegtfylde“ entnommen[2]). Unter den

[1]) Thulium, Holmium, Philippium, Decipium, Samarium, Gadolinium, Norwegium, Y_β (Marignac's), Z_γ (von Lecoq de Boisbaudran), Dysprosium, Idunium und viele andere. Vergl. A. Michaelis, Ausführl. Lehrb. d. anorg. Chem. 1889, 4. Abth., S. 382 ff., 429, 1748 ff. Nach einigen Forschern bestehen einige der genannten unsicheren Elemente ihrerseits aus mehreren, und auch in den bereits näher bekannten werden Componenten vermuthet. So soll sich das Didym nach Einigen aus zwei (Neodidym und Praseodidym), nach Anderen aus neun Grundstoffen zusammensetzen. — [2]) Tidsskrift for Physik og Chemi **8**, 5 bis 33, 193 bis 222, 321 bis 342; 1870, **9**, 225 bis 254. Vergl. auch den interessanten Aufsatz von Herrn Marignac über isomorphe Reihen in Arch. sc. phys. nat. Genève 1859, Nouv. Période, **6**, 105. Die neueste, leider durch zahlreiche störende Druckfehler verunstaltete Zusammenstellung lieferte Herr A. Fock (Krystallographisch-chemische Tabellen, Leipzig 1890). Der von mir verfasste Artikel „Isomorphie“ in v. Fehling's Handwörterb. 1879, **3**, 844 ff. ist in mancher Beziehung bereits veraltet und die Zuzählung einiger der Elemente zu der oder jener isomorphen Reihe nicht immer zutreffend. Ich bedaure es um so mehr, als meine Angaben in das ausgezeichnete Werk von Herrn Ostwald, „Lehrb. d. allg. Chemie“ 1885, **1**, 707 übergegangen sind.

Beispielen ist vermieden worden, regulär krystallisirende Verbindungen anzuführen, da dieselben sich, selbst bei Uebereinstimmung im Habitus, zum Nachweis der Isomorphie wenig eignen. Habituelle Unterschiede können oft auf die Beschaffenheit der Mutterlauge und fremde Beimengungen in derselben zurückgeführt werden (vergl. S. 6, Anm.), doch lässt es sich nicht leugnen, dass analoge Verbindungen einander ferner stehender Elemente derselben Reihe auch im Habitus ihrer Krystalle oft Abweichungen aufweisen.

Erste Reihe: H, K, Rb, Cs, Am, Tl; Na, Li, Ag.

Die Krystallform dieser Elemente ist bis auf diejenige des Silbers (regulär) nicht bekannt. Kalium und Natrium gelten als tetragonal. Die Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Cyanide scheinen ausnahmslos regulär zu sein, wenn sie auch, wie Herr O. Lehmann gezeigt hat (vergl. S. 37), zum Theil dimorph sind, nämlich einerseits holoëdrisch, andererseits plagiëdrisch-hemiëdrisch.

Beispiele:

Verbindung	System			
$2 AmCl . ZnCl_2$	rhombisch,	$a:b:c$	= 0,7221 : 1 : 0,5696	
$2 KCl . ZnCl_2$	„	„	= 0,7177 : 1 : 0,5836	
$LiNO_3$	hexag.-rhomb.	$a:c$	= 1 : 0,8432	
$NaNO_3$	„	„	= 1 : 0,8276	
KNO_3	„	„	= 1 : 0,8255	
$CsNO_3$	„	„	= 1 : 0,8238	
$RbNO_3$	„	„	= 1 : 0,8195	
$TlClO_4$	rhombisch	$a:b:c$	= 0,7978 : 1 : 0,6449	
$AmClO_4$	„	„	= 0,7926 : 1 : 0,6410	
$KClO_4$	„	„	= 0,7817 : 1 : 0,6408	
$Li_2S_2O_6 . 2 H_2O$	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5985 : 1 : 1,0355	
$Na_2S_2O_6 . 2 H_2O$	„	„	= 0,5999 : 1 : 0,9913	
$Ag_2S_2O_6 . 2 H_2O$	„	„	= 0,5802 : 1 : 0,9850 [1]	
Tl_2SO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5539 : 1 : 0,7319	
Am_2SO_4	„	„	= 0,5643 : 1 : 0,7310	
Rb_2SO_4	„	„	= 0,5723 : 1 : 0,7522	
K_2SO_4	„	„	= 0,5727 : 1 : 0,7464	
Cs_2SO_4	„	„	= 0,5805 : 1 : 0,7400	
$KHSO_4$	„	„	= 0,5806 : 1 : 0,7489	
$AmHSO_4$	„	„	= 0,6126 : 1 : 0,7436	
Ag_2SO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5713 : 1 : 1,2382	
Na_2SO_4	„	„	= 0,5914 : 1 : 1,2492	
Am_2SeO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5335 : 1 : 0,7499	
K_2SeO_4	„	„	= 0,5724 : 1 : 0,7296	
Tl_2SeO_4	„	„	= ? : 1 : 0,7312	
Na_2SeO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,6021 : 1 : 1,2263	
Ag_2SeO_4	„	„	= 0,5945 : 1 : 1,2558	
$Am_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$	monoklin	$a:b:c$	= 0,7376 : 1 : 0,4891	$\beta = 107^0 6'$
$K_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$	„	„	= 0,7420 : 1 : 0,5003	$\beta = 104^0 55'$
$Tl_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$	„	„	= 0,7422 : 1 : 0,5002	$\beta = 105^0 52'$

Analoge Serien liefern die Doppelsalze des Am-, K- und Tl-Sulfates mit Fe-, Ni-, Co-, Zn-, Cd- und Cu-Sulfat mit $6 H_2O$. Aus den an-

[1]) Neue Messungen des Na- und Ag-Salzes lieferte Herr H. Baker; vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 629.

geführten Beispielen, die beliebig vermehrt werden könnten, erhellt die nähere Beziehung von K, Am, Rb, Cs, Tl einerseits und von Li, Na, Ag andererseits. H scheint sich eher der ersten Gruppe anzuschliessen; doch sind die bekannten Fälle nicht zahlreich genug, um sichere Schlüsse zu gestatten. In denjenigen Fällen, bei denen die Krystallform eine reguläre ist, z. B. bei den Alaunen, ist ein Unterschied zwischen den beiden Gruppen dieser einwerthigen Elemente nicht wahrzunehmen.

In den Thonerdealaunen $\overset{I}{R}Al(SO_4)_2 . 12 H_2O$ namentlich treten sämmtliche genannten acht Elemente und NH_4 an Stelle von $\overset{I}{R}$ ein.

Zweite Reihe: Be, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca — Ca, Sr, Ba, Pb.

Auch hier ist die Krystallform der Elemente selbst nur unvollständig bekannt. Eisen, Osmium, Kupfer, Palladium, Platin und Blei, vielleicht auch Nickel und Cadmium sind regulär. Regulär sind auch die Oxyde des Magnesiums, Nickels, Mangans, Cadmiums, Calciums, Strontiums und Baryums.

Beispiele:

Be	hexagonal	$a : c = 1 : 1{,}5802$ [1]
Mg	„	„ $= 1 : 1{,}6391$ [2]
Zn	„	„ $= 1 : 2{,}1616$ $(10\bar{1}1 . 0001 = 68^0 10')$ [3]
BeO	hexagonal-hemimorph	$a : c = 1 : 1{,}6305$ [4]
ZnO	„ „	„ $= 1 : 1{,}6034$ [5]
Be_2SiO_4, Phenakit	hexag.-rhomb.-tetart.	„ $= 1 : 0{,}6611$
Zn_2SiO_4, Willemit	„ „ „	„ $= 1 : 0{,}6698$
$MnSiFl_6 . 6 H_2O$	hexag.-rhomboëdr.	„ $= 1 : 0{,}5043$
$NiSiFl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5136$
$ZnSiFl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5173$
$MgSiFl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5174$
$CoSiFl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5219$
$CuSiFl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5395$
$CoPtCl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5140$
$FePtCl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5144$
$NiPtCl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5161$
$MgPtCl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5171$
$ZnPtCl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5173$
$CuPtCl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5221$
$CdPtCl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5235$
$MnPtCl_6 . 6 H_2O$	„ „	„ $= 1 : 0{,}5310$
ZnS, Wurtzit	hexagonal-hemimorph	„ $= 1 : 0{,}8002$ [6]
CdS, Greenockit	„ „	„ $= 1 : 0{,}8109$ [7]
Mg_2SiO_4, Forsterit	rhombisch	$a : b : c = 0{,}4648 : 1 : 0{,}5857$
Mn_2SiO_4, Tephroit	„	„ $= 0{,}4621 : 1 : 0{,}5914$
Fe_2SiO_4, Fayalit	„	„ $= 0{,}4584 : 1 : 0{,}5793$

[1] Brögger und Flink, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 225. — [2] Des Cloizeaux, Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 111. — [3] G. Rose, Abh. Akad. Berl. 1849, S. 73. — [4] Er. Mallard, Bull. soc. fr. de Minér. 1888, **11**, 305. Hautefeuille und Perrey, Compt. rend. 1888, **106**, 487. — [5] G. vom Rath, Pogg. Ann. 1864, **122**, 406. E. S. Dana, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 460. — [6] H. Förstner, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 363. — [7] O. Mügge, N. Jahrb. Min. 1882, **2**, 18.

$CaCO_3$, Calcit . . .	hexag.-rhomboëdr.	$a:c$	= 1 : 0,8543	
$MnCO_3$, Rhodochrosit	„	„	= 1 : 0,8211	
$FeCO_3$, Siderit . . .	„	„	= 1 : 0,8172	
$MgCO_3$, Magnesit .	„	„	= 1 : 0,8095	
$ZnCO_3$, Smithsonit .	„	„	= 1 : 0,8062	
$Mn[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 . 5H_2O$, Manganpikrat	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5181 : 1 : 0,2833 [1]	
$Fe[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 . 5H_2O$, Eisenpikrat	„	„	= 0,5224 : 1 : 0,2820 [1]	
$MgSO_4 . 7H_2O$, Epsomit .	rhomb.-sphen.	„	= 0,9901 : 1 : 0,5709	
$NiSO_4 . 7H_2O$, Morenosit	„	„	= 0,9815 : 1 : 0,5656	
$ZnSO_4 . 7H_2O$, Goslarit .	„	„	= 0,9804 : 1 : 0,5631	
$FeSO_4 . 7H_2O$, Melanterit	monoklin	„	= 1,1828 : 1 : 1,5427	β = 104° 15,5′ [2]
$CoSO_4 . 7H_2O$, Bieberit	„	„	= 1,1835 : 1 : 1,4973	„ = 104° 55′
$Am_2Mn(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	monoklin	„	= 0,7359 : 1 : 0,4972	„ = 107° 2′
$Am_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7370 : 1 : 0,5032	„ = 107° 4′
$Am_2Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7375 : 1 : 0,5009	„ = 106° 41′
$Am_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7376 : 1 : 0,4891	„ = 107° 6′
$Am_2Co(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7392 : 1 : 0,4985	„ = 106° 56′
$Am_2Cd(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7431 : 1 : 0,4945	„ = 107° 41′
$Am_2Cu(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7433 : 1 : 0,4338	„ = 106° 6′
$Am_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7466 : 1 : 0,4950	„ = 106° 48′

Aehnliche, wenn auch gliederärmere isomorphe Reihen entstehen durch Ersatz von Am durch K oder Tl.

$CuBa_2(CHO_2)_6 . 4H_2O$
triklin $a:b:c$ = 0,5706 : 1 : 0,4438 α = 92° 49′, β = 109° 3′, γ = 116° 16,5′ [3])
$ZnBa_2(CHO_2)_6 . 4H_2O$
triklin $a:b:c$ = 0,5790 : 1 : 0,4524 α = 92° 14′, β = 109° 49′, γ = 116° 51′ [3])

$Zn(C_2H_5 . SO_4)_2 . 2H_2O$, äthylschwefelsaures Zink .	monoklin	$a:b:c$	= 0,7166 : 1 : 0,9776	β = 99° 33′ [4]
$Cd(C_2H_5 . SO_4)_2 . 2H_2O$, äthylschwefels. Cadmium .	monoklin	„	= 0,7165 : 1 : 0,9728	β = 100° 18′ [4]
$CaCO_3$, Aragonit . . .	rhombisch	„	= 0,6229 : 1 : 0,7208	
$PbCO_3$, Cerussit	„	„	= 0,6102 : 1 : 0,7230	
$SrCO_3$, Strontianit . .	„	„	= 0,6090 : 1 : 0,7239	
$BaCO_3$, Witherit . . .	„	„	= 0,5949 : 1 : 0,7413	
$PbSO_4$, Anglesit . . .	rhombisch	„	= 0,7852 : 1 : 1,2894	
$SrSO_4$, Coelestin . . .	„	„	= 0,7789 : 1 : 1,2800	
$BaSO_4$, Baryt	„	„	= 0,8152 : 1 : 1,3126	
$CaMoO_4$	tetragonal	$a:c$	= 1 : 1,5458 [5]	
$SrMoO_4$	„	„	= 1 : 1,5738 [5]	
$PbMoO_4$, Wulfenit . .	„	„	= 1 : 1,5771	
$BaMoO_4$	„	„	= 1 : 1,6232 [5]	
$CaWO_4$, Scheelit . . .	„	„	= 1 : 1,5370	
$PbWO_4$, Stolzit	„	„	= 1 : 1,5647	
$K_4FeCy_6 . 3H_2O$ . . .	monoklin	$a:b:c$	= 0,3962 : 1 : 0,4008	β = 90° 33′
$K_4OsCy_6 . 3H_2O$ . . .	„	„	= ?	
$K_4RuCy_6 . 3H_2O$ . . .	„	„	= ?	
$K_2PdCy_4 . H_2O$	monoklin	„	= 1,9502 : 1 : 2,3487	β = 107° 0′
$K_2NiCy_4 . H_2O$	„	„	= 1,9465 : 1 : 2,3453	β = 107° 10′

[1]) Th. Hiortdahl, Christiania Vidensk.-Selsk. Forhandl. 1882, Nr. 7 (liegt mir als Sonderabdruck vor). — [2]) V. v. Zepharovich, Wien. Akad. Sitzungsb. 1879, **79**, Abth. 1, 189. — [3]) Friedländer, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 180. — [4]) Hiortdahl, Christiania Vidensk.-Selsk. Forhandl. 1879, Nr. 7 und Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 83. — [5]) Hiortdahl, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 411.

$CoAs_2$, Smaltin	regulär-pentagonal-hemiëdr., Habitus:	{102}, {100}
$NiAs_2$, Chloanthit . . .	„ „ „ „	{102}, {100}
$PtAs_2$, Sperrylith . . .	„ „ „ „	{102}, {100}
FeS_2, Pyrit	„ „ „ „	{102}, {100}
RuS_2, Laurit	„ wahrsch. „ „ „	{111}, {100}

In dieser Reihe sieht man, wie in der ersten, zwei Gruppen, deren Bindeglied hier Ca ist. Doch neigt sich dieses Element mehr dem Strontium u. s. w. als den Metallen der Magnesium-Zink-Gruppe zu. Auffallend ist es auch, dass das in anderen Verbindungen vierwerthig fungirende Blei, welches dazu noch im periodischen System der Calcium-Baryum-Reihe gar nicht angehört, in allen seinen, mit denjenigen dieser Elemente isomorphen Verbindungen durchgängig dem Strontium am nächsten steht, ja näher als dieses dem Baryum oder dem Calcium. In Serien von Verbindungen, in welchen alle diese vier Elemente vertreten sind, beobachtet man stets die Erscheinung, dass die Strontium- und die Bleiverbindung die Mitte einnehmen, während die Verbindungen der beiden anderen Elemente nach beiden Seiten aussen stehen.

Dritte Reihe: La, Ce, Di, Y, Er.

In dieser Reihe merkt man deutlich eine Zweitheilung: La und Ce einerseits, Y und Er andererseits, während Di sich bald an diese, bald an jene anschliesst, etwa so wie Ca in der vorhergehenden Reihe, ohne die beiden Gruppen enger mit einander zu verbinden. Die mangelhafte chemische Kenntniss der Elemente dieser Reihe zwingt vorläufig dazu, ihnen eine isolirte Stellung zu geben, obwohl sie anscheinend Analogieen mit Ca einerseits, mit Al andererseits darbieten. Nimmt man für Ce bezw. Di die ihnen von den Meisten zugeschriebenen Atomgewichte: 141,2 bezw. 145 und eine Drei- oder Vierwerthigkeit an, so muss man ihrem die beständigsten Salze bildenden Oxyd die Formel Ce_2O_3 bezw. Di_2O_3 zuschreiben. Dann bleibt aber eine Thatsache, auf welche Herr Cossa (vergl. S. 95) hingewiesen hat, ohne Erklärung. Die Molybdate und Wolframate dieser beiden Elemente ähneln nämlich in ihrem Habitus und ihren geometrischen Constanten so sehr den entsprechenden Salzen der Calcium-Baryum-Gruppe, dass man sich unwillkürlich bewogen fühlt, bei denselben eine mit diesen analoge Formel zu vermuthen, wobei man freilich als Atomgewichte Ce = 94,1 und Di = 96,6 annehmen müsste und dadurch mit dem periodischen Systeme in Widerspruch gerathen würde. Die genannte Reihe dieser krystallographisch einander so nahestehenden Verbindungen wäre:

$CaMoO_4$	tetragonal $a:c$	= 1 : 1,5458
Cermolybdat	„ „	= 1 : 1,5588 [1])
Didymmolybdat	„ „	= 1 : 1,5696 [1])
$SrMoO_4$	„ „	= 1 : 1,5738
$PbMoO_4$	„ „	= 1 : 1,5771
$BaMoO_4$	„ „	= 1 : 1,6232
Didymwolframat . . .	„ „	= 1 : 1,5280 [2])
$CaWO_4$	„ „	= 1 : 1,5370
$PbWO_4$	„ „	= 1 : 1,5647
Cerwolframat	„ „	= 1 : 1,5716 [3]).

[1]) Cossa (La Valle), Accad. Lincei 1886 [4], Rendiconti 2, 1. Sem., 320. — [2]) Cossa (Qu. Sella), Accad. Lincei l. c. — [3]) Qu. Sella, Accad. Lincei 1878/79 [3], Transunti 3, 25.

Erst durch weitere chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Didym- und Cer-Oxyde, bezw. der Salze, wird zu entscheiden sein, ob für die hier angeführten Cer- und Didymsalze eine den übrigen Molybdaten und Wolframaten oder eine dem Typus $Di_2(MoO_4)_3$ entsprechende Formel anzunehmen ist, mit anderen Worten, ob hier thatsächlicher Isomorphismus oder nur ein zufälliger Isogonismus oder sonst eine bisher noch nicht aufgeklärte Beziehung vorliegt. Für einen echten Isomorphismus sprechen die Ca- und Pb-haltigen Mischkrystalle (vgl. S. 96).

Für den unzweifelhaften Isomorphismus der Elemente der **dritten** Reihe mögen folgende Beispiele dienen, welche einer Untersuchung des Herrn H. **Topsöe** entnommen sind[1]):

$2DiCy_3.3PtCy_3.18H_2O$.	monoklin	$a:b:c = 0{,}5806:1:0{,}5517$	$\beta = 107^0\,29{,}5'$
$2CeCy_3.3PtCy_3.18H_2O$.	„	„ $= 0{,}5806:1:0{,}5527$	$\beta = 107^0\,33'$
$2LaCy_3.3PtCy_3.18H_2O$.	„	„ mit den vorigen vollkommen isomorph	
$2ErCy_3.3PtCy_3.21H_2O$.	rhombisch	„ $= 0{,}8965:1:0{,}6194$	
$2YCy_3.3PtCy_3.21H_2O$.	„	„ $= 0{,}8920:1:0{,}6157$	
$La(CyS)_3.3HgCy_2.12H_2O$	monoklin	„ $= 2{,}2787:1:2{,}5787$	$\beta = 92^0\,37'$
$Ce(CyS)_3.3HgCy_2.12H_2O$	„	„ $= 2{,}2921:1:2{,}5655$	$\beta = 92^0\,39'$
$Di_2(SO_4)_3.8H_2O$	monoklin	„ $= 2{,}9686:1:2{,}0065$	$\beta = 118^0\,8'$[2])
$Y_2(SO_4)_3.8H_2O$	„	„ $= 3{,}0537:1:2{,}0218$	$\beta = 118^0\,40'$
$Er_2(SO_4)_3.8H_2O$	„	„ $= 3{,}1903:1:2{,}1100$	$\beta = 118^0\,28'$
$Di_2(C_2H_3O_2)_6.8H_2O$ . . .	triklin	„ $= 0{,}8417:1:0{,}8705$	$\alpha = 61^0\,11'$, $\beta = 114^0\,53'$, $\gamma = 115^0 48'$
$Y_2(C_2H_3O_2)_6.8H_2O$ . . .	„	„ $= 0{,}8354:1:0{,}8661$	$\alpha = 61^0\,8'$, $\beta = 115^0\,0'$, $\gamma = 115^0\,45{,}5'$
$Er_2(C_2H_3O_2)_6.8H_2O$ . . .	„	„ mit den vorigen vollkommen isomorph.	

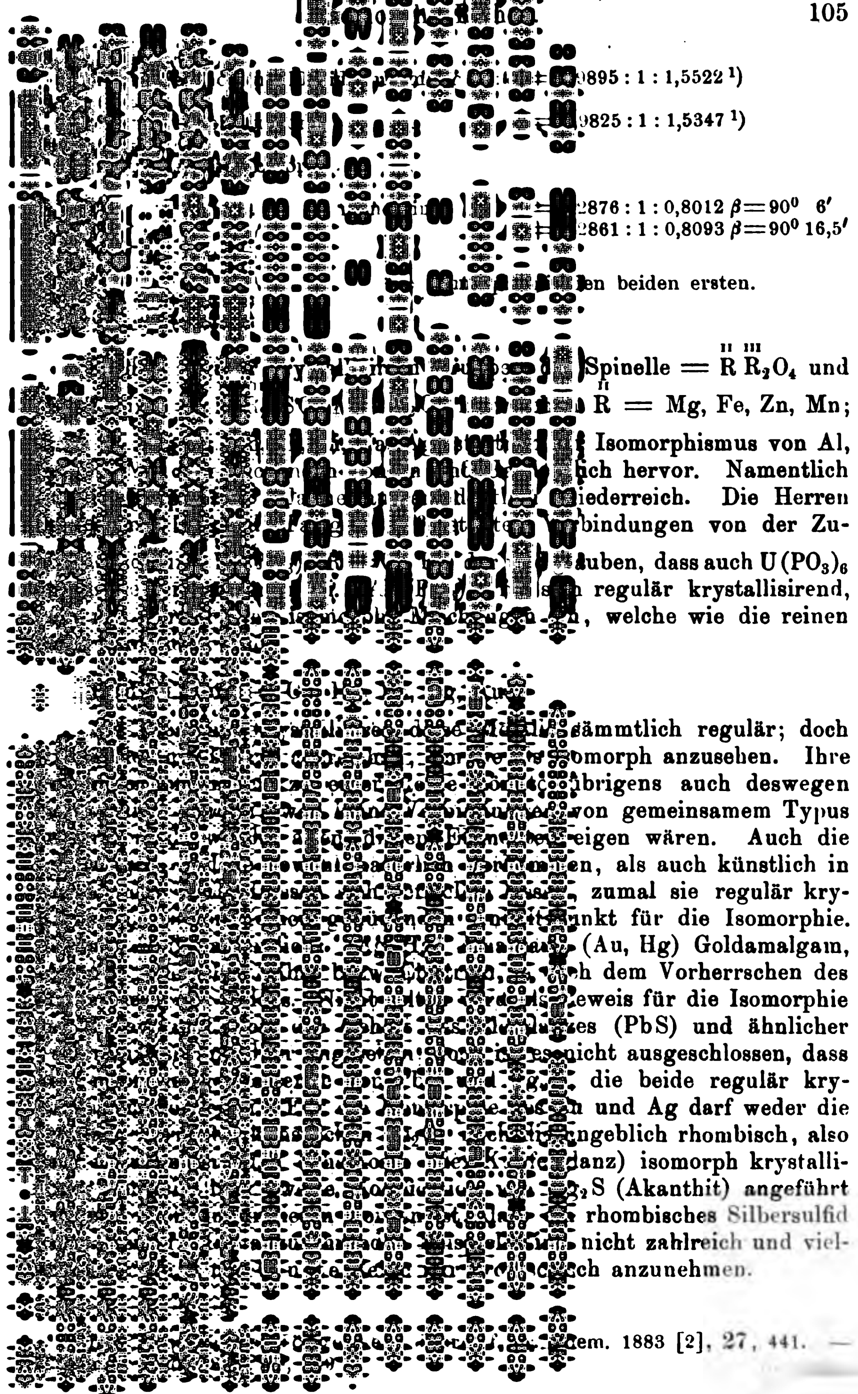
Vierte Reihe: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ir, Rh, Ga, In (Ti).

Die Krystallform dieser Elemente selbst, bis auf das Eisen und das Iridium, ist mit Sicherheit nicht bekannt. Das Gallium gilt als regulär; das Chrom wird bald regulär, bald tetragonal, bald hexagonal-rhomboëdrisch angegeben. Die krystallographische Kenntniss der Verbindungen des Galliums und Indiums beschränkt sich auf wenige, unter welchen die meisten dazu noch regulär krystallisiren. Von den vier Elementen Al, Fe, Cr, Mn sind sowohl Oxyde, als auch Oxydhydrate und Salze bekannt, die durchaus isomorph sind. Ausnahmsweise scheint auch Titan hierher zu gehören.

Beispiele:

Cr_2O_3	hexag.-rhomboëdr.	$a:c = 1:1{,}3770$[3])
Al_2O_3, Korund	„ „	„ $= 1:1{,}3636$[4])
Fe_2O_3, Hämatit . . .	„ „	„ $= 1:1{,}3603$[5])
Ti_2O_3	„ „	„ $= 1:1{,}3167$[6])
$AlO(OH)$, Diaspor	rhombisch	$a:b:c = 0{,}9372:1:0{,}6039$
$FeO(OH)$, Goethit	„	„ $= 0{,}9163:1:0{,}6008$[7])
$MnO(OH)$, Manganit . . .	„	„ $= 0{,}8439:1:0{,}5447$

[1]) Beitr. z. krystallogr. Kenntniss der Salze der sogenannten seltenen Erdmetalle in Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. 1874, **2**, Nr. 5. — [2]) Marignac, Mém. Soc. phys. hist. nat. 1855, **14**, 1ère partie, 231; auch Arch. sc. phys. nat. 1849, **11**, 21. — [3]) G. Struever, Accad. Lincei, Memorie 1889 [4], **5**, 519. — [4]) P. W. Jereméjew, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 641. — [5]) Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 562. — [6]) Ch. Friedel u. J. Guérin, Compt. rend. 1876, **82**, 509. — [7]) Ed. Palla, Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 23.



...895 : 1 : 1,5522 [1])

...825 : 1 : 1,5347 [1])

...2876 : 1 : 0,8012 $\beta = 90^0\ 6'$
...2861 : 1 : 0,8093 $\beta = 90^0\ 16{,}5'$

...en beiden ersten.

... Spinelle $= \overset{II}{R}\,\overset{III}{R}_2O_4$ und
... $\overset{II}{R}$ = Mg, Fe, Zn, Mn;
... Isomorphismus von Al,
... ch hervor. Namentlich
... iederreich. Die Herren
... bindungen von der Zu-
... auben, dass auch $U(PO_3)_6$
... regulär krystallisirend,
... , welche wie die reinen

... sämmtlich regulär; doch
... omorph anzusehen. Ihre
... übrigens auch deswegen
... von gemeinsamem Typus
... eigen wären. Auch die
... en, als auch künstlich in
... , zumal sie regulär kry-
... unkt für die Isomorphie.
... (Au, Hg) Goldamalgam,
... h dem Vorherrschen des
... eweis für die Isomorphie
... es (PbS) und ähnlicher
... nicht ausgeschlossen, dass
... die beide regulär kry-
... n und Ag darf weder die
... ngeblich rhombisch, also
... danz) isomorph krystalli-
... $_2$S (Akanthit) angeführt
... rhombisches Silbersulfid
... nicht zahlreich und viel-
... ch anzunehmen.

...em. 1883 [2], 27, 441. —

Beispiele:

HgO	rhombisch $a:b:c$	$= 0,9459:1:0,6522$
PbO	„ „	$= 0,9764:1:0,6706$
HgS, Cinnabarit . . .	hexagonal-rhomboëdr.-tetart. $a:c$	$= 1:1,1448$
CuS, Covellin	„ „ „ „	$= 1:1,1466$

$CuCl_2 . 2(C_9H_7N . HCl) . 2H_2O$
Caprichinolinchlorhydrat . monokl. $a:b:c = 1,2149:1:1,2113$ $\beta = 98^0\,39'$[1]
$HgCl_2 . 2(C_9H_7N . HCl) . 2H_2O$
Mercurichinolinchlorhydrat „ „ $= 1,2018:1:1,2074$ $\beta = 98^0\,11'$[1]

Sechste Reihe: Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, Te (?).

Die Krystallform der Elemente dieser Reihe ist nicht durchweg bekannt. Silicium, Germanium[2]), Thorium[3]), Iridium, Osmium, Palladium, Platin sind regulär, Iridium und Palladium übrigens auch in einer zweiten, hexagonalen Modification bekannt. Zinn ist dimorph, tetragonal und rhombisch. Zirkonium wird als dimorph angegeben; die nähere Kenntniss dieser Formen fehlt indessen noch. Unbekannt sind die Krystallgestalten des Titans, Molybdäns, Rutheniums, Rhodiums. Von Blei und Mangan ist bereits die Rede gewesen. Die Zugehörigkeit des Urans in diese Reihe folgt aus der Isomorphie seiner Sulfate mit denjenigen des Thoriums[4]). Herr Retgers[5]) reiht an die Platinmetalle das Tellur an, zunächst, weil es wie manche von diesen hexagonal-rhomboëdrisch ist, ferner, weil es Verbindungen liefert, welche der Formel $\overset{I}{R}_2\overset{IV}{R}Cl_6$ entsprechen und wie die analogen des Pt, Sn, Si u. s. w. regulär sind. Die Zugehörigkeit des Te zur S-Reihe bezweifelt der genannte Forscher und vermuthet, wie auch Herr Rammelsberg[6]), dass bezüglich des mit K_2SO_4 isomorph sein sollenden K_2TeO_4 eine Verwechselung vorliegt. Herrn Retgers gelang es auch nicht, isomorphe Mischungen dieses letzteren Salzes mit den entsprechenden der S-Reihe zu erhalten.

Beispiele:

SiO_2, β-Tridymit .	rhombisch	$a:b:c$	$= 0,5774:1:0,9544$[7])
TiO_2, Brookit . . .	„	„	$= 0,5941:1:1,1222$
TiO_2, Rutil	tetragonal	$a:c$	$= 1:0,6442$
ZrO_2	„	„	$= 1:0,6707$ (?)
SnO_2, Kassiterit . .	„	„	$= 1:0,6724$
MnO_2, Polianit . .	„	„	$= 1:0,6647$[8])
MoO_2	„	„	$= 1:0,5774$[9])
ThO_2	„	„	$= 1:0,6272$ (?)
RuO_2	„	„	$= 1:0,6924$[10])

[1]) Diese beiden Verbindungen sind von Herrn E. Borsbach dargestellt (Ber. chem. Ges. 1890, **23**, 434 und 439) und krystallographisch untersucht worden. Inaug.-Diss., Basel 1890. — [2]) Winkler, Journ. f. pr. Chem. 1886 [2], **34**, 200. — [3]) Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 442. — [4]) Das Uran hat Herr Eilh. Wiedemann der Magnesium-Nickelreihe angefügt (Ladenburg, Handw. d. Chem. **5**, 398, Breslau 1887), indem er behauptet, dass eine sonst keinem Chemiker bekannte Verbindung UO mit MgO, NiO u. s. w. isomorph sei! — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 70. Vgl. die Bemerkungen des Herrn Muthmann (ibid. S. 396) zu Gunsten der Stellung des Tellurs in der Schwefelreihe und die Erwiderung des Herrn Retgers (ibid. 1892, **9**, 399). — [6]) Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 606. — [7]) Mallard, Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 170. — [8]) E. S. Dana, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 166. — [9]) Panebianco, Accad. Lincei, Memorie für 1880/81 [3], **9**, 418; Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 285. — [10]) Dufet, Bull. soc. franç. de Minér. 1888, **11**, 144. Vielleicht gehört hierher der tetragonale β-Christobalit, vergl. S. 40.

Am_2SiFl_6	hexagonal	$a:c$	= 1 : 0,8268	
Am_2TiFl_6	„	„	= 1 : 0,8093 [1]	
Am_2SnFl_6	„	„	= 1 : 0,8062	
K_2GeFl_6	„	„	= 1 : 0,8039 [2]	
$ZnSiFl_6 . 6H_2O$ . .	hexagonal	„	= 1 : 0,5173	
$ZnTiFl_6 . 6H_2O$ . .	„	„	= 1 : 0,5136	
$ZnZrFl_6 . 6H_2O$ . .	„	„	— 1 : 0,5178	
$ZnSnFl_6 . 6H_2O$ . .	„	„	= 1 : 0,5190	
$NiSnCl_6 . 6H_2O$ . .	hexagonal	„	= 1 : 0,5169	
$NiPdCl_6 . 6H_2O$ . .	„	„	= 1 : 0,5178	
$NiPtCl_6 . 6H_2O$ . .	„	„	= 1 : 0,5162	
K_2PtCl_4	tetragonal	„	= 1 : 0,416	
K_2PdCl_4	„	„	= 1 : 0,4098 [3]	
$Si(C_6H_5)_4$	tetragonal	„	= 1 : 0,4397 [4]	
$Sn(C_6H_5)_4$	„	„	= 1 : 0,3893 [5]	
$Pb(C_6H_5)_4$	„	„	= 1 : 0,3808 [5]	
$PtCl_4 . 2(NC_5H_{10}H . HCl)$, Piperidin-Platinchlorid	monoklin	$a:b:c$	= 2,3723 : 1 : 1,0128	β = 90° 5′ [6]
$SnCl_4 . 2(NC_5H_{10}H . HCl)$, Piperidin-Zinnchlorid .	„	„	= 2,4343 : 1 : 1,0226	β = 90° 29′ [6]
$Th(SO_4)_2 . 9H_2O$ . . .	monoklin	„	= 0,5953 : 1 : 0,6851	β = 98° 20′ [7]
$U(SO_4)_2 . 9H_2O$	„	„	= 0,5970 : 1 : 0,6555	β = 97° 49′ [8]

Einen weiteren Beweis für die Isomorphie von U und Th lieferten die Herren W. F. Hillebrand und W. H. Mellville[9]. Sie zeigten eine völlige Uebereinstimmung der rhombisch krystallisirenden Verbindung $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ mit der isomorphen Mischung $(U, Th)(SO_4)_2 . 4H_2O$.

Für die Isomorphie des Iridiums und des Osmiums mit den übrigen hier in Betracht kommenden Elementen liegen, leider, andere als regulär krystallisirende Verbindungen nicht vor, so die Chlorkalium- und Chlorammonium-Doppelsalze von dem Typus $K_2\overset{IV}{R}Cl_6$. Das Rhodium gilt mit den anderen für isomorph, weil es sich auch an der Zusammensetzung der natürlichen Legirungen der Platinmetalle betheiligt. Dass diese Thatsachen nicht streng beweisend sind, wird aus dem Vorhergehenden hinreichend klar sein. — Aus ähnlichen Gründen ist in die sechste Reihe der Kohlenstoff nicht aufgenommen worden, trotzdem seine Verbindungen durchaus analog zusammengesetzt sind mit denjenigen des Siliciums, Zinns u. s. w. Krystallographische Analogieen zum Beweise des Isomorphismus sind indessen vorläufig nicht beizubringen, wenn man der Aehnlichkeit der Gestalt des Kohlenstoffes selbst (als Diamant) mit derjenigen des metallischen Siliciums nicht eine unberechtigt und übertrieben grosse Bedeutung beimessen will. Das für die Isomorphie des Bleis mit dem Zinn und dem Silicium angeführte Beispiel der Tetra-

---

[1]) Aus $(10\bar{1}1) . (\bar{1}101) = 72^0\ 30'$ berechnet. Herr Marignac giebt als wahren Winkel 107 bis 108° an (Ann. des Mines 1859 [5], 15, 228). — [2]) Paijkull u. Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 95. Das Ammonium-Germanium-Fluorid scheint nicht untersucht worden zu sein; es genügt indessen auch das Kaliumsalz zum Vergleich, da ja die analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen als isomorph anzusehen sind. — [3]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 73. — [4]) Arzruni, Ber. chem. Ges. 1886, 19, 1013. — [5]) Düsing, Ber. chem. Ges. 1889, 22, 2918. — [6]) Hiortdahl, Christiania Vidensk.-Selsk. Forhandl. 1878, Nr. 8. — [7]) Topsöe, Beitr. z. kryst. Kenntniss der Salze der sog. seltenen Erdmetalle. Bih. till K. Sven. Vet. Akad. Handl. Bd. 2, Nr. 5, 32, Stockholm 1874. — [8]) Fock, Sitzungsb. Akad. Berlin 1886, 606. — [9]) Amer. chem. Journ. 1892, 14, 1.

phenylverbindungen, welche Herr A. Polis mit grosser Geschicklichkeit darstellte, beansprucht eine hohe Bedeutung, nicht nur weil es das erste in dieser Richtung, sondern weil es auch unbedingt beweisend ist.

Siebente Reihe: N, P, V, As, Sb, Bi.

Bis auf den Stickstoff sind die Krystallgestalten der genannten Elemente bekannt. Phosphor und Vanadium[1]) sind regulär; die übrigen sind, wie G. Rose[2]) nachwies, hexagonal-rhomboëdrisch. Da es auch eine zweite Modification des dimorphen Phosphors, eine hexagonal-rhomboëdrische giebt, so ist die Isomorphie auch dieses Elementes mit den übrigen nicht ausgeschlossen. Vielfach wird auch das Tellur dem Arsen, Antimon und Wismuth isomorph angenommen und diese Isomorphie noch auf die natürlichen Legirungen desselben mit Wismuth, den sogenannten Tetradymit, gestützt. Legirungen sind aber, wie schon mehrfach betont worden ist, für die Isomorphie nicht maassgebend, wie ja auch solche Elemente, die verschiedenen Krystallsystemen angehören (z. B. Kupfer und Zink), krystallisirte Legirungen liefern können. Es ist eine mehrfach beobachtete Thatsache, dass Elemente, welche in ungebundenem Zustande durchaus nicht isomorph sind, sich in Verbindungen, namentlich complicirteren, als solche erweisen. Beim Tellur läge aber ein genau entgegengesetzter Fall vor, wollte man seine Isomorphie mit der Arsenreihe gelten lassen: denn in Verbindungen kennt man es nicht als dem Arsen, Antimon oder Wismuth isomorph. — Will man dagegen lediglich die geometrischen Constanten der Krystalle eines Elementes berücksichtigen, um über dessen Stellung innerhalb der isomorphen Reihen zu entscheiden, so käme man leicht dazu, in die hier zu betrachtende Reihe das Magnesium, das Zink, das Beryllium, das Iridium, ja vielleicht auch noch den Schwefel und das Selen mit aufzunehmen — Elemente, die in ihrem sonstigen Verhalten einander fern stehen, keine analoge Verbindungen besitzen und auch bezüglich ihrer chemischen Rolle durchaus nichts mit einander gemein haben. Das Tellur ist also allem Anscheine nach mit den Elementen der siebenten Reihe nur als isogon aufzufassen.

Beispiele:

P	hexagonal-rhomboëdr.	$a:c$	= ?
As	„	„	= 1 : 1,4025
Sb	„	„	= 1 : 1,3236
Bi	„	„	= 1 : 1,3035
As_2S_3, Auripigment .	rhombisch	$a:b:c$	= 0,9240 : 1 : 1,0524
Sb_2S_3, Antimonit . . .	„	„	= 0,9934 : 1 : 1,0188
Bi_2S_3, Bismutit	„	„	= 0,9680 : 1 : 0,9850
$Pb_2As_2S_5$, Dufrénoysit	rhombisch	„	= 0,938 : 1 : 1,531
$Pb_2Sb_2S_5$, Jamesonit .	„	„	= 0,915 : 1 ?
$Pb_2Bi_2S_5$, Cosalit . . .	„	„	= 0,919 : 1 : 1,460
Ag_3AsS_3, Proustit .	hexag.-rhomboëdr.	$a:c$	= 1 : 0,8038
Ag_3SbS_3, Pyrargyrit	„	„	= 1 : 0,7892
KH_2PO_4	tetragonal	„	= 1 : 0,6640
KH_2AsO_4	„	„	= 1 : 0,6633[3])
AmH_2PO_4	„	„	= 1 : 0,7124
AmH_2AsO_4	„	„	= 1 : 0,7096[3])

[1]) Brögger u. Flink, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 232. — [2]) Berl. Akad. Abh. 1849, 73 ff. — [3]) Topsöe, Wien. Akad. Sitzungsb. 1872, 66, Abth. 2, 32.

$NaH_2PO_4 . H_2O$ . . .	rhombisch	$a:b:c$	= 0,817 : 1 : 0,500	
$NaH_2AsO_4 . H_2O$ . . .	„	„	= 0,8165 : 1 : 0,4983 [1]	
$NaH_2PO_4 . 2H_2O$	rhomb.-sphenoïd.	„	= 0,9147 : 1 : 1,5687 [2]	
$NaH_2AsO_4 . 2H_2O$	„ „	„	= 0,9177 : 1 : 1,6039 [2]	
$Na_2HPO_4 . 7H_2O$ . . .	monoklin	„	= 1,2047 : 1 : 1,3272	$\beta = 96^0\,57'$ [3]
$Na_2HAsO_4 . 7H_2O$ . .	„	„	= 1,2294 : 1 : 1,3526	$\beta = 97^0\,14'$ [3]
$Na_2HPO_4 . 12H_2O$ . .	monoklin	„	= 1,7319 : 1 : 1,4163	$\beta = 121^0\,24'$ [4]
$Na_2HAsO_4 . 12H_2O$.	„	„	= 1,7499 : 1 : 1,4121	$\beta = 121^0\,49'$ [4]
$Cu(CuOH)PO_4$, Libethenit	rhombisch	„	= 0,7019 : 1 : 0,9601	
$Cu(CuOH)AsO_4$, Olivenit	„	„	= 0,6726 : 1 : 0,9396	
$Pb_5Cl(PO_4)_3$, Pyromorphit	hexag.-pyr.?	$a:c$	= 1 : 0,7362	
$Pb_5Cl(AsO_4)_3$, Mimelesit .	„ „	„	= 1 : 0,7276	
$Pb_5Cl(VO_4)_3$, Vanadinit .	„ „	„	= 1 : 0,7122	
$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$, Torbernit	tetrag.	„	= 1 : 2,9382	
$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 . 8H_2O$, Zeunerit	„	„	= 1 : 2,9123	
$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$, Antunit	rhomb.	$a:b:c$	= 0,9876 : 1 : 2,8530	
$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 . 8H_2O$, Uranospinit	„	„	= 0,9999 : 1 : 2,9123	

Die Verbindungen, in welchen Stickstoff mit Phosphor, Arsen u. s. w. isomorph ist, sind verhältnissmässig wenig studirt. Unzweifelhafte Analogieen finden sich in den organischen Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumsalzen bezw. Doppelsalzen. Sie beschränken sich aber wiederum auf regulär krystallisirte Verbindungen, wie:

$$2\,N(C_2H_5)_4Cl . PtCl_4, \quad 2\,P(C_2H_5)_4Cl . PtCl_4, \quad 2\,As(C_2H_5)_4Cl . PtCl_4,$$

während andere analoge Verbindungen eine Isomorphie bisher nicht erkennen lassen; so ist $N(C_6H_5)_3$ mit $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$ und $Bi(C_6H_5)_3$ und auch diese unter sich nicht isomorph [5].

Von einigen Forschern wird eine Isomorphie zwischen Nb und Ta mit V vermuthet, und zwar in den Verbindungen der Metasäuren von dem Typus $\overset{II}{R}(XO_3)_2$. Sicher verbürgte Thatsachen fehlen indessen für diese Annahme, wenn man nicht den einer Bestätigung bedürfenden Fall der Isomorphie von $Fe(NbO_3)_2$ — Columbit und $Fe(TaO_3)_2$ — Tantalit mit dem problematischen Dechenit — $Pb(VO_3)_2$ gelten lassen will. Im Allgemeinen bedarf diese Reihe, besonders in Betreff der Beziehungen des Stickstoffs zu den übrigen Elementen, einer eingehenderen Erforschung.

Achte Reihe: Nb, Ta.

Diese beiden Elemente sind in ihren entsprechenden Verbindungen durchaus isomorph, so dass irgend eine Ausnahme in dieser Beziehung nicht besteht. Die krystallographische Kenntniss der mannigfaltigsten Verbindungen des Niobs und Tantals verdanken wir namentlich Herrn Marignac [6], welcher bekanntlich auch über die chemischen Eigenschaften derselben Klarheit verbreitete und manche bis dahin bestandene irrthümliche Auffassung durch seine vortrefflichen Untersuchungen hinweggräumte.

---

[1]) Dufet, Bull. soc. franç. de Min. 1887, **10**, 99. — [2]) Joly u. Dufet, ibid. 1886, **9**, 194. — [3]) Dufet, ibid. 1887, **10**, 82 und 93. — [4]) Dufet, ibid. 1887, **10**, 79 u. 90. — [5]) Vergl. Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 451; bei Michaelis u. v. Soden, Ann. Chem. 1885, **229**, 301; bei Michaelis u. Reese, ibid. 1886, **233**, 46 bis 48; bei Michaelis u. Marquardt, ibid. 1889, **251**, 326 und 334. — [6]) Compt. rend. 1865, **60**, 234 u. 1355; Arch. sc. phys. nat. N. P. 1865, **23**, 167 u. 249; ibid. 1866, **26**, 89; Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 5 bis 75 und **9**, 249 bis 276.

Beispiele:

K_2NbFl_7	rhombisch	$a:b:c$	$= 0,6682 : 1 : 0,4699$ [1])
K_2TaFl_7	„	„	$= 0,6682 : 1 : 0,4610$ [1])
$K_8Nb_6O_{19} . 16H_2O$ . . .	monoklin	„	$= 0,7122 : 1 : 0,5631$ $\beta = 95^0 31'$ [2])
$K_8Ta_6O_{19} . 16H_2O$ . . .	„	„	$= 0,7164 : 1 : 0,5480$ $\beta = 95^0 19'$ [2])
$Fe(NbO_3)_2$, Columbit . .	rhombisch	„	$= 0,8047 : 1 : 0,7156$ [3])
$Fe(TaO_3)_2$, Tantalit . .	„	„	$= 0,8166 : 1 : 0,6519$

Neunte Reihe: S, Se, Cr, Mn, Mo, W; Te (?), As, Sb.

Die Elemente Schwefel und Selen sind, wie schon Mitscherlich bezüglich des ersteren nachwies und die werthvollen, mit grossem Geschick durchgeführten neuen Untersuchungen von Herrn Muthmann[4]) bewiesen haben, polymorph. Mit Sicherheit lässt sich keine der drei monoklinen Modificationen des Schwefels mit einer der beiden in demselben Systeme krystallisirenden des Selens in Einklang bringen. Dagegen ist es möglich, dass die dritte, hexagonal-rhomboëdrische Modification dieses letzteren Elementes und vielleicht auch der „schwarze Schwefel“ von G. Magnus und Herrn Knapp mit dem gediegenen Tellur isomorph sind. Herr Retgers spricht sich gegen die Zugehörigkeit des Tellurs zu dieser Reihe aus (vergl. S. 106) und möchte es der sechsten Reihe zuweisen. Es ist ihm nicht unwahrscheinlich, dass diesem Elemente das Atomgewicht 128 zukomme, welches demselben im periodischen Systeme eine Stellung zwischen Jod und Cäsium, statt zwischen Antimon und Jod verschaffen würde. Es würde dann das Tellur in die Reihe Fe, Ru, Os zu stehen kommen, was wegen der Verbindungen vom Typus $H_2\overset{IV}{R}O_4$ Manches für sich hat. Atomgewichtsbestimmungen, vorgenommen am Tellur durch Herrn W. H. Wills[5]), sowie von den Herren L. Meyer und Seubert, führen ebenfalls zu einer Zahl, die höher als die für Jod ist.

Die Krystallform von Chrom und Mangan ist, wie bereits bemerkt, mit Sicherheit noch nicht ermittelt.

Die beiden Elemente Molybdän und Wolfram, deren Krystallform noch nicht bekannt ist, verhalten sich, wie es scheint, in allen ihren entsprechenden Verbindungen ausnahmslos isomorph. Bis vor Kurzem hatte man auf die Beziehungen des Molybdäns zum Chrom und Schwefel ledig-

---

[1]) Die hier angeführten Axenverhältnisse sind aus den Angaben des Herrn Marignac (Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 36 u. **9**, 267; Arch. sc. phys. nat. 1865, N. P. **23**, 265 u. 1866, N. P. **26**, 108) abgeleitet. Herr Rammelsberg hat in Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 235 und 236 den Irrthum begangen, dass er die Fläche *e* des Herrn Marignac, welche {011} entspricht, für {111} angesehen und seine Berechnung darauf gegründet hat. Bei Herrn Marignac (Arch. sc. phys. nat. N. P. 1865, **23**, 266 u. Ann. chim. phys. 1866, **8**, 34) ist für das Nb-Salz $e:e$, d. h. $(011).(0\bar{1}1)$, $120^0\ 30'$ angegeben. Offenbar ein Irrthum und müsste $129^0\ 30'$ (berechnet $129^0\ 40'$) lauten, da $e:E$, d. h. $(011).(010)$, $115^0\ 10'$ beträgt. — [2]) Diese, Herrn Marignac (Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 21 u. **9**, 261; Arch. sc. phys. nat. 1865. N. P. **23**, 251 u. 1866, N. P. **26**. 102) entlehnten Angaben sind, sowohl was die chemische Formel, als auch die geometrischen Constanten betrifft, an Stelle der unrichtigen in Herrn Rammelberg's Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 563 u. 564 zu setzen. — [3]) Diese beiden Axenverhältnisse entsprechen den angeführten Formeln nicht genau, da die beiden natürlichen Minerale stets neben Eisen noch Mangan und überdies stets beide Säuren neben einander enthalten. — [4]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 336. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 242.

lich auf Grund der Mischkrystalle, in denen diese Elemente als Säurebildner neben einander nachgewiesen worden sind, geschlossen. Namentlich war es der Chromgehalt mancher Wulfenite ($PbMoO_4$), der als Beweis für die Isomorphie von Cr und Mo immer wieder angeführt wurde. Ebenso berechtigt würde dann auch für die Isomorphie von Mo mit S, beziehungsweise von Molybdaten und Sulfaten, der Umstand anzusehen sein, dass es v. Zepharovich[1]) gelungen ist, in dem bekannten Salze $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$ einen Theil der Schwefelsäure durch Molybdänsäure zu ersetzen (bis zu 38,5 Proc. MoO_3 neben 16,4 Proc. SO_3), ohne erhebliche Aenderung der Krystallform und der geometrischen Constanten zu beobachten. Einen ähnlichen, auf isomorpher Vertretung beruhenden Nachweis der Zugehörigkeit des Wolframs und Molybdäns zur Schwefelreihe lieferte neuerdings Herr Retgers[2]), indem er Mischkrystalle von K_2WO_4 bezw. K_2MoO_4 mit K_2MnO_4 darstellte. Ausser diesen indirecten Beweisen für die Isomorphie des Mo mit der Schwefel-Chromreihe findet sich in der Litteratur nur noch eine, allerdings der Controle bedürfende Angabe von Gentele[3]) über $Na_2MoO_4 . 10H_2O$, dessen Krystalle „von vollkommen demselben Aussehen wie Glaubersalz" sein sollen. Den directen Nachweis für die Isomorphie von Mo mit S und Cr zu führen, gelang es nun Herrn Wyrouboff[4]), welchem es glückte, die Verbindungen $MgSO_4 . 5H_2O$, $MgCrO_4 . 5H_2O$ und $MgMoO_4 . 5H_2O$ in durchaus mit einander und mit Kupfervitriol ($CuSO_4 . 5H_2O$) isomorphen Krystallen zu erhalten und zu untersuchen. Das Molybdän ist hiernach als Bindeglied zwischen den Elementen der Schwefelreihe und dem Wolfram, mit welchem es sich, wie oben bemerkt, durchaus isomorph verhält, anzusehen. Directe Beziehungen des Wolframs selbst zu den übrigen Elementen der Reihe wären noch zu entdecken.

Von vielen Seiten werden Arsen, Antimon und Wismuth dem Tellur angereiht, weil auch sie als Elemente hexagonal-rhomboëdrisch krystallisiren und weil das Wismuth mit dem Tellur als Tetradymit angeblich Legirungen von wechselndem Gehalt an beiden Elementen und in derselben Gestalt, wie diese, krystallisirend liefert (vgl. S. 108). Andererseits findet man eine Analogie des Arsens und Antimons mit dem Schwefel in ihren Verbindungen mit den Elementen der Eisengruppe, einschliesslich des Platins — Verbindungen, in welchen diese Metalle als zweiwerthig sich verhalten, und welche der Formel $\overset{II}{M}X$ bezw. $\overset{II}{M}X_2$ entsprechen, wobei $\overset{II}{M}$ = Fe, Mn, Ni, Co, Pt, Ru und X = S, As, Sb ist. Wenn auch eine vollständige Klarheit über die gleiche Rolle des Schwefels, Arsens und Antimons in den erwähnten Verbindungen noch nicht besteht, zeigen diese letzteren doch so ausgesprochene Aehnlichkeiten in den geometrischen Constanten nicht nur, sondern auch in dem Habitus ihrer Krystalle, dass eine wirkliche Isomorphie anzunehmen geboten erscheint.

Die auffallendste Aehnlichkeit der vier erstgenannten Elemente giebt sich hauptsächlich in den Verbindungen von der Formel $\overset{I}{M}_2XO_4$ kund, in welchen sie säurebildend auftreten.

---

[1]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1868, **53**, Abth. 2, 118 ff. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 63. — [3]) Journ. f. pr. Chem. 1860, **81**, 412. — [4]) Bull. soc. fr. de Min. 1889, **12**, 69, 71 und 371.

Beispiele:

K_2SO_4	rhomb.	$a:b:c = 0{,}5727:1:0{,}7464$
K_2SeO_4	„	„ $= 0{,}5724:1:0{,}7296$
K_2CrO_4	„	„ $= 0{,}5695:1:0{,}7297$
K_2MnO_4	„	„ $= 0{,}5638:1:0{,}7571$
$Ag_2SO_4.4NH_3$	tetragonal	$a:c = 1:0{,}5328$
$Ag_2SeO_4.4NH_3$	„	„ $= 1:0{,}5381$
$Ag_2CrO_4.4NH_3$	„	„ $= 1:0{,}5478$
$CaSO_4.2H_2O$, Gyps . .	monokl.	$a:b:c = 0{,}6896:1:0{,}4133$ $\beta = 98^0 58'$
$CaSeO_4.2H_2O$	„	isomorph mit Gyps [1])
$CaCrO_4.2H_2O$	„	„ „ „ [2])
$MgSO_4.5H_2O$	triklin	$a:b:c = 0{,}6021:1:0{,}5604$ $\alpha = 75^0 5'$, $\beta = 98^0 31'$, $\gamma = 108^0 58'$ [3])
$MgCrO_4.5H_2O$	„	$a:b:c = 0{,}5883:1:0{,}5348$ $\alpha = 76^0 9'$, $\beta = 97^0 17'$, $\gamma = 108^0 14'$ [4])
$MgMoO_4.5H_2O$	„	$a:b:c = 0{,}5264:1:0{,}5732$ $\alpha = 80^0 43'$, $\beta = 98^0 52'$, $\gamma = 107^0 28'$ [5])

Mit dieser Reihe der Magnesiumsalze isomorph sind ferner die Verbindungen: $FeSO_4.5H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, $MnSO_4.5H_2O$, $CuSeO_4.5H_2O$, $MnSeO_4.5H_2O$, $ZnSeO_4.5H_2O$, $CoSeO_4.5H_2O$, deren Kenntniss den Herren Ch. de Marignac und Haldor Topsöe zu verdanken ist. (Vergl. Ann. des Mines 1856 [5], **9**, 9, und Kryst.-Kemiske Undersög. over de selensure Salte. Diss. Kjöbenhavn 1870.)

$NiSO_4.6H_2O$	tetragonal	$a:c = 1:1{,}9062$
$NiSeO_4.6H_2O$	„	„ $= 1:1{,}8880$
$MgSO_4.6H_2O$	monokl.	$a:b:c = 1{,}4039:1:1{,}6623$ $\beta = 98^0 34'$
$MgSeO_4.6H_2O$	„	„ $= 1{,}3845:1:1{,}6850$ $\beta = 98^0 30'$
$MgSO_4.7H_2O$	rhombisch	„ $= 0{,}9901:1:0{,}5709$
$MgSeO_4.7H_2O$	„	isomorph mit dem vorigen Salz
$MgCrO_4.7H_2O$	„	„ $= 0{,}9901:1:0{,}5735$

Da nach der zweiten Reihe Mg durch Ni, Co, Mn, Zn, Fe, Cu ersetzt werden kann, so ergiebt sich für alle Vitriole und die entsprechenden Selenate mit 5-, 6-, 7 H_2O eine fast durchgängige Isomorphie, welche nur dann nicht zum Vorschein kommt, wenn das eine oder andere Salz dimorph und in der von der Reihe abweichend krystallisirenden Modification stabil ist.

$Na_2SO_4.10H_2O$	monokl.	$a:b:c = 1{,}1161:1:1{,}2382$ $\beta = 107^0 45'$
$Na_2SeO_4.10H_2O$	„	„ $= 1{,}1059:1:1{,}2384$ $\beta = 107^0 54'$ [6])
$Na_2CrO_4.10H_2O$	„	„ $= 1{,}1127:1:1{,}2496$ $\beta = 107^0 43'$

Auch in den Alaunen vermag das Selen den Schwefel zu vertreten. Bekannt sind von selensauren Salzen dieser Reihe diejenigen von Am-

[1]) Vergl. H. Topsöe, Tidsskr. f. Phys. og Chem. 1869, **8**, 204 (Nr. 26). — [2]) H. v. Foullon, Jahrb. geol. Reichsanst. 1890, **40**, 423. — [3]) Wyrouboff, Bull. soc. fr. de Minér. 1889, **12**, 371. — [4]) Derselbe, ibid. p. 69. — [5]) Derselbe, ibid. p. 71. Alle diese Werthe gebe ich nach dem Original, wenn ich auch von ihrer Genauigkeit nicht überzeugt bin, vielmehr auf Grund einer annähernden Berechnung glaube, dass sie einer Correction bedürfen. — [6]) Topsöe, Kryst. Kem. Undersög. over de selens. Salte, Kjöbenhavn 1870, p. 16. Nach Gentele (Journ. f. pr. Chem. 1861, **82**, 58) soll auch $Na_2MnO_4.10H_2O$ hierher gehören: „die Krystalle hatten die strahlige Form des Glaubersalzes“. Eine solche Versicherung genügt nicht. Hier anzureihen wäre auch das Salz $Na_2MoO_4.10H_2O$ (vergl. S. 111).

monium-Aluminium, von Natrium-Aluminium, von Kalium-Aluminium und von Kalium-Chrom [1]). Sie krystallisiren sämmtlich regulär, wie die entsprechenden Sulfate. Herrn H. Topsöe [2]) verdanken wir ferner den Nachweis vollkommener Isomorphie der Salze $\overset{I}{R}_2 SeO_4 . \overset{II}{R}SeO_4, 6 H_2O$ mit den entsprechenden Sulfaten. Hierbei ist $\overset{I}{R}$ = Am oder K und $\overset{II}{R}$ = Mg, Ni, Co, Fe, Zn, Cu, Mn, Cd. Durch die Untersuchungen von Herrn Bunsen [3]) und Werther [4]) zeigte es sich, dass $\overset{I}{R}$ auch Cs, Rb und Tl (in den Sulfaten) sein kann. Alle diese Doppelsalze krystallisiren im monoklinen System und weisen ausserordentlich ähnliche geometrische Constanten auf (vergl. z. B. S. 100 und 102). — Auch mit organischen Radicalen bilden Schwefelsäure und Selensäure isomorphe Verbindungen, wie es z. B. Herr Hiortdahl [5]) für die beiden sauren Chininsalze fand.

$C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 . 7 H_2O$ . .	rhombisch $a:b:c$	= 0,9844 : 1 : 0,3094
$C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SeO_4 . 7 H_2O$ . .	„ „	= 0,9804 : 1 : 0,3110

Für die Isomorphie von S, As und Sb mögen folgende Beispiele Erwähnung finden:

NiS, Millerit	hexagonal $a:c$	= 1 : 0,9886
NiAs, Nickelin	„ „	= 1 : 0,9462
NiSb, Breithauptit	„ „	= 1 : 0,9914
FeS_2, Markasit	rhombisch $a:b:c$	= 0,7623 : 1 : 1,2167
$FeAs_2$, Löllingit	„ „	= 0,6689 : 1 : 1,2331

Pentagonal-hemiëdrisch sind die Verbindungen:

MnS_2, Hauerit,
FeS_2, Pyrit,
CoAsS, Kobaltin [6]),
NiSbS, Ullmannit,
$CoAs_2$, Smaltin,
$NiAs_2$, Chloanthit,
$PtAs_2$, Sperrylith und wahrscheinlich auch
RuS_2, Laurit.

Da die hier in Betracht kommenden Metalle sämmtlich der zweiten Reihe angehören und in ihren entsprechenden Verbindungen isomorph sind, so dürfte die angeführte Reihe der Sulfide, Arsenide und Antimonide für die Isomorphie von S, As und Sb sprechen.

Beispiele für die Isomorphie von Mo und W:

MoO_3	rhombisch $a:b:c$	= 0,825 : 1 : 0,861
WO_3	„ „	= 0,8357 : 1 : 0,8675

---

[1]) Wohlwill, Inaug.-Diss., Göttingen 1860 und Ann. Chem. Pharm. 1860, **114**, 191. R. Weber, Pogg. Ann. 1859, **108**, 619. — [2]) Krystallografisk-kemiske Undersögelser over de selensure Salte (Doctor-Dissertation), Kjöbenhavn 1870. Das Salz $K_2Ni(SeO_4)_2 . 6 H_2O$ hat vom Rath (Pogg. Ann. 1862, **116**, 365) untersucht. Die Messungen stehen ebenda 1862, **115**, 483, sind aber irrthümlich auf eine andere Zusammensetzung bezogen worden. — [3]) Pogg. Ann. 1861, **113**, 351 und 370. — [4]) Journ. f. pr. Chem. 1864, **92**, 132 ff. — [5]) Christiania Vid. Selesk. Forhandl. 1878, Nr. 12. — [6]) Ob Kobaltin in der That CoAsS bezw. $CoAs_2 . CoS_2$ ist oder eine „isomorphe“ Mischung beider Verbindungen, mag dahingestellt bleiben. Ueber die wahrscheinliche chemische Natur der Arsenopyrite (Arsenkiese) wird später die Rede sein. Deshalb sind sie im Text als Zwischenglieder zwischen Markasit und Löllingit nicht aufgenommen worden.

$CaMoO_4$	tetragonal	$a:c$	= 1 : 1,5458
$CaWO_4$, Scheelit . .	„	„	= 1 : 1,5370
$PbMoO_4$, Wulfenit . .	„	„	= 1 : 1,5771
$PbWO_4$, Stolzit . . .	„	„	= 1 : 1,5647
$(NH_4)_2MoS_4$	rhombisch	$a:b:c$	= 0,7845 : 1 : 0,5692 [1])
$(NH_4)_2WS_4$	„	„	= 0,7783 : 1 : 0,5675 [2])
$KWO_2Fl_3.H_2O$ . . .	„	„	= 0,5243 : 1 : 0,7350
$KMoO_2Fl_3.H_2O$ . .	„		isomorph dem vorigen
$(NH_4)_2WO_2Fl_4$ . . .	„	„	= 0,8258 : 1 : 1,0047
$(NH_4)_2MoO_2Fl_4$ . . .	„	„	= 0,8413 : 1 : 1,0164 [3])
$K_2WO_2Fl_4.H_2O$ . .	monoklin	$a:b:c$	= 1,0019 : 1 : 1,0481 β = 98° 47′ [4])
$K_2MoO_2Fl_4.H_2O$ . .	„	„	= 1,0006 : 1 : 0,9994 β = 103° 29′ [4]).

Mögen vorstehende Beispiele für den Nachweis des Isomorphismus zwischen den Molybdän- und Wolfram-Verbindungen genügen. Vielleicht liesse sich noch das eine oder andere mehr anführen; indessen wird dies nicht leicht, da trotz der vielen bekannten Salze der Molybdänsäure und der Wolframsäure analog zusammengesetzte nicht zahlreich sind. Sie besitzen meist einen abweichenden Wassergehalt und lassen sich dann nicht mehr als isomorph betrachten. Manche der angegebenen Formeln sind auch nicht zuverlässig, bedürfen vielmehr einer Controle und Richtigstellung. So haben, um nur ein Beispiel anzuführen, neuerdings die Herren Mauro und E. Scacchi [5]) gezeigt, dass dem von Herrn Delafontaine [6]) als $NH_4MoO_2Fl_3.H_2O$ beschriebenen, von Herrn Marignac gemessenen Salze die Zusammensetzung $(NH_4)_3MoO_2Fl_5$ zukomme. Hierdurch erklärt es sich, warum seine Constanten nur auf gekünstelte Weise, durch Multiplication mit einer irrationalen Zahl auf diejenigen der Verbindung $NH_4WO_2Fl_3.H_2O$ zurückgeführt werden konnten [7]).

Schon längst hatte Herr Marignac [8]) auf die merkwürdige Aehnlichkeit der Krystallgestalten mancher Oxyfluoride des Wolframs mit denen der Oxyfluoride des Niobs und der Fluoride der Elemente der Siliciumreihe hingewiesen und dieselben für isomorph erklärt (vergl. auch S. 95). Unter diesen Verbindungen fanden sich aber keine von durchaus analoger Zusammensetzung, so dass auf einen Isomorphismus des Niobs etwa mit dem Wolfram oder Molybdän nicht geschlossen werden konnte. Herrn E. Scacchi [9]) gelang indessen der Nachweis des Isomorphismus von Verbindungen, welche sich nur durch den Ersatz von Nb durch Mo, Atom für Atom, unterscheiden:

---

[1]) K. Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 378. — [2]) H. Vater, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 392. — [3]) E. Scacchi, Accad. Lincei 1886 [4], Rendic. **2**, 331. — [4]) Scacchi, Accad. Lincei 1887 [4], Mem. **4**, 491 ff. — [5]) Accad. Lincei 1889, Rendiconti **5**, 2° sem. 254. — [6]) Arch. sc. phys. nat. 1867, N. P. **30**, 232 bis 256, speciell 250. — [7]) Danach sind die Angaben der Herren Topsöe (Tidssk. f. Phys. og Chemi 1869, **8**, 208) und Rammelsberg (Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 239) zu berichtigen. Herr Fock, dessen „Kryst.-chem. Tabellen" ein Jahr nach der Veröffentlichung der Arbeit des Herrn Mauro erschienen sind, hat diese letztere offenbar übersehen und auf S. 25 die alte irrthümliche Angabe wieder abgedruckt. — [8]) Ann. chim phys. 1863 [3], **69**, 70; auch Compt. rend. 1862, **55**, 888; Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 235; Compt. rend. 1865, **60**, 234 und 1355; ausführlicher: Arch. sc. phys. nat. 1865, N. P. **23**, 257 bis 259; auch Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 26 und 27. — [9]) Accad. Lincei 1887 [4], Mem. **4**, 498.

$K_2MoOFl_5 . H_2O$ . .	monoklin $a:b:c$	$= 0{,}9998 : 1 : 1{,}0320$	$\beta = 99^0\ 4'$ [1])
$K_2NbOFl_5 . H_2O$ . .	„ „	$= 0{,}992 : 1 : 0{,}980$	$\beta = 103^0\ 46'$.

Sehr nahe stehen diese Gestalten freilich zu einander nicht, jedoch nicht entfernter als die beiden zuletzt aufgeführten Verbindungen des Wolframs und Molybdäns, deren Isomorphismus wohl von keiner Seite angezweifelt werden dürfte. Auf dieses eine Beispiel hin übrigens Nb und Mo für isomorph zu erklären, wäre nicht rathsam: dafür müssen weitere Fälle bekannt werden.

Zehnte Reihe: Fl, Cl, Br, J, Mn; Cy.

Von diesen Elementen ist nur das Jod krystallisirt bekannt — es gehört dem rhombischen System an. Cl, Br und J sind fast durchgängig in allen ihren analogen Verbindungen isomorph. Der Isomorphismus mit den entsprechenden Fluorverbindungen tritt im beschränkteren Maasse zu Tage. Das Mangan ist mit Chlor u. s. w. isomorph nur in den Salzen von der Zusammensetzung $\overset{I}{M}XO_4$, in welchen es als X säurebildend fungirt. Bezüglich des Cyans, welches sich ja wie ein Haloïd verhält, liegen wenige Fälle von genügender Beweiskraft vor. Die meisten seiner Verbindungen, die mit denjenigen der übrigen Glieder der Reihe analoge Zusammensetzung haben, gehören dem regulären System an, während die in anderen Systemen krystallisirenden einen directen Vergleich mit den Chloriden u. s. w. nicht zulassen, da sie meist einen abweichenden Wassergehalt aufweisen.

Beispiele:

$NaCl . 2H_2O$	monoklin	$a:b:c$	$= 1{,}129 : 1 : 0{,}682$	$\beta = 98^0\ 18'$ [2])
$NaBr . 2H_2O$	„	„	$= 1{,}1738 : 1 : 0{,}6469$	$\beta = 97^0\ 14'$ [3])
$NaJ . 2H_2O$	„		isomorph mit den vorigen.	
$HgCl_2$	rhombisch	„	$= 0{,}6788 : 1 : 0{,}9358$ [4])	
$HgBr_2$	„	„	$= 0{,}6817 : 1 : 0{,}9975$ [5])	
HgJ_2	„	„	$= 0{,}6494 : 1 :$?	
Hg_2Cl_2	tetragonal	$a:c$	$= 1 : 1{,}7414$	
Hg_2J_2	„	„	$= 1 : 1{,}6726$	
$PbCl_2$, Cotunnit . . .	rhombisch	$a:b:c$	$= 0{,}8408 : 1 : 0{,}4995$ [6])	
$PbBr_2$	„	„	$= 0{,}8451 : 1 : 0{,}4968$ [6])	
$MnCl_2 . 4H_2O$	monoklin	„	$= 1{,}1525 : 1 : 0{,}6445$	$\beta = 99^0\ 25'$
$MnBr_2 . 4H_2O$	„	„	$= 1{,}165 : 1 : 0{,}645$	$\beta = 99^0\ 6'$
$MgPtCl_6 . 12H_2O$ . .	hexagonal	$a:c$	$= 1 : 0{,}7057$	
$MgPtBr_6 . 12H_2O$ . .	„	„	$= 1 : 0{,}6974$	
$MnPtCl_6 . 12H_2O$ . .	„	„	$= 1 : 0{,}7073$	
$MnPtBr_6 . 12H_2O$ . .	„	„	$= 1 : 0{,}7025$ [7])	

---

[1]) In einer vorläufigen Mittheilung der Herren Mauro und Panebianco, Ber. chem. Ges. 1882, 15, 2509, geschieht bereits dieser Verbindung Erwähnung, jedoch irrthümlich als einer rhombisch krystallisirenden. — [2]) Hankel, Pogg. Ann. 1841, 53, 623. — [3]) Mitscherlich, ibid. 1829, 17, 385. — [4]) So, nicht wie bei Herrn Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, 1, 257. — [5]) Th. Hiortdahl, Christiania Vid. Selsk. Forhandl. 1878, Nr. 9; Ref. Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 302. — [6]) Diese Constanten sind von Herrn Hiortdahl, l. c. aufgestellt worden. — [7]) Die entsprechenden Jodide sind mit den Chloriden und Bromiden nicht vergleichbar, da sie nicht $12H_2O$, sondern $9H_2O$ enthalten. Vergl. H. Topsöe, Overs. k. dansk. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1868, 123 bis 157; 1869, 74 bis 97.

$MgSnFl_6 . 6H_2O$ . . .	hexagonal	$a:c$	= 1 : 0,5206
$MgSnCl_6 . 6H_2O$ . . .	„	„	= 1 : 0,5083
$NiPtCl_6 . 6H_2O$ . . .	hexagonal	„	= 1 : 0,5162
$NiPtBr_6 . 6H_2O$ . . .	„	„	= 1 : 0,5136
$NiPtJ_6 . 6H_2O$ . . .	„	„	= 1 : 0,5186

Zahlreiche Verbindungen, bei welchen sich einerseits Mg, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Cu — ($\overset{II}{R}$), andererseits Si, Ti, Zr, Sn, Pt, Pd — ($\overset{IV}{R}$), dann wiederum Fl, Cl, Br, J — ($\overset{I}{X}$) vertreten und die sämmtlich der Formel $\overset{II}{R}\overset{IV}{R}\overset{I}{X}_6 . 6H_2O$ entsprechen, bilden eine mannigfaltige Reihe isomorpher Verbindungen, für welche auf die „Kryst.-phys. Chemie“ (1881) des Herrn Rammelsberg, sowie auf die Arbeiten der Herren Marignac[1]) und Topsöe[2]) verwiesen werden mag. Von den sich ergebenden 192 analogen Verbindungen sind anscheinend nur 33 genauer untersucht und isomorph befunden worden.

$AgClO_3$	tetragonal	$a:c$	= 1 : 0,9325	
$AgBrO_3$	„	„	= 1 : 0,943	
$Ba(ClO_3)_2 . H_2O$ . . .	monoklin	$a:b:c$	= 1,1446 : 1 : 1,2048	$\beta = 95^0\ 0'$
$Ba(BrO_3)_2 . H_2O$ . . .	„	„	= 1,1486 : 1 : 1,2136	$\beta = 93^0\ 2'$
$KClO_4$	rhombisch	„	= 0,7817 : 1 : 0,6396	
KJO_4	„	„	= 0,785 : 1 : 0,6502	
$KMnO_4$	„	„	= 0,7974 : 1 : 0,6492	
NH_4ClO_4	„	„	= 0,7926 : 1 : 0,6410	
NH_4MnO_4	„	„	= 0,814 : 1 : 0,656	

Neben den S. 109 erwähnten Verbindungen Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit kennt man ein mit denselben isomorphes, in der Natur weit verbreitetes Mineral Apatit, $Ca_5Fl(PO_4)_3$, in welchem häufig ein Theil, niemals aber das ganze Fluor durch Chlor ersetzt ist. Da Ca und Pb sich sehr oft isomorph verhalten, so wäre schon die Aehnlichkeit der Form des Pyromorphits und Apatits ausreichend, um auch auf die Isomorphie von Cl und Fl zu schliessen. Herrn Ditte ist es indessen durch eine Reihe schöner Arbeiten[3]) gelungen, die mannigfaltigsten „Apatite“ darzustellen, welche sämmtlich der Formel $\overset{II}{R}_5X(ZO_4)_3$ entsprechen und einander isomorph sind. In diesen Verbindungen ist $\overset{II}{R}$ = Ca, Ba, Sr, Pb, Mg, Mn, in einem Falle auch Fe; X = Cl, Br, J, Fl, und Z = P, As, V. Messungen liegen aber leider nicht vor.

		$a:b:c$
$Cl_2Rh_2(NH_3)_{10} . Cl_4$, Chlorpurpureorhodiumchlorid	rhombisch	= 0,9895 : 1 : 1,5522[4])
$Br_2Rh_2(NH_3)_{10} . Br_4$, Brompurpureorhodiumbromid . . .	„	= 0,9919 : 1 : 1,5542
$J_2Rh_2(NH_3)_{10} . J_4$, Jodpurpureorhodiumjodid	„	= 0,979 : 1 : 1,545

---

[1]) Arch. sc. phys. nat. 1860, N. P. 8, 121 ff.; ausführl.: Ann. chim. phys. 1860 [3], 60, 257 bis 307; Ann. des Mines 1859 [5], 15, 221 bis 290. — [2]) Citirt in Anm. 7 a. v. S. — [3]) Compt. rend. 1882, 94, 1592; 1883, 96, 575, 846 und 1226; 1884, 99, 792 und 967. — [4]) H. Topsöe bei Jörgensen, Journ. f. pr. Chem. 1883 [2], 27, 441, 463, 470.

		$a:c$	
$PtCl_4 . 2[NH_2(C_2H_5).HCl]$	hexagonal	= 1 : 1,1965 [1]	
$PtBr_4 . 2[NH_2(C_2H_5).HBr]$	„	= 1 : 1,1468	

		$a:b:c$	
$PtCl_4 . 2[NH(C_2H_5)_2.HCl]$	monoklin	= 1,3034 : 1 : 1,2203	$\beta = 94^0 28,5'$
$PtBr_4 . 2[NH(C_2H_5)_2.HBr]$	„	= 1,3176 : 1 : 1,2247	$\beta = 94^0 3,5'$
$PtCl_4 . 2[NH(CH_3)_2.HCl]$	rhombisch	= 0,9956 : 1 : 0,9764 [2]	
$PtBr_4 . 2[NH(CH_3)_2.HBr]$	„	= 0,9972 : 1 : 0,9939	
$C_6H_4 . NO_2Cl$ (1, 3), m-Chlornitrobenzol	rhombisch	= 0,4975 : 1 : 0,5608 [3]	
$C_6H_4 . NO_2Br$ (1, 3), m-Bromnitrobenzol	„	= 0,4957 : 1 : 0,5549	
$C_6H_2.OH.NO_2.Br.Br$, (1, 2, 4, 6) Dibromnitrophenol .	monoklin	= 0,5151 : 1 : 0,5912	$\beta = 114^0 37'$ [4]
$C_6H_2 . OH . NO_2 . Br . J$ (1, 2, 4, 6) Bromjodnitrophenol .	„	= 0,5198 : 1 : 0,5871	$\beta = 114^0 28'$ [5]
$C_{10}H_5ClBr_2 . Cl_4$, Monochlordibromnaphtalintetrachlorid	monoklin	= 0,7165 : 1 : 1,0173	$\beta = 106^0 26'$ [6]
$C_{10}H_5BrBr_2 . Br_4$, Tribromnaphtalintetrabromid .	„	= 0,7380 : 1 : 1,0276	$\beta = 108^0 25'$
$C_{10}H_6Cl_2 . Cl_4$, Dichlornaphtalintetrachlorid . .	monoklin	= 0,7521 : 1 : 1,2350	$\beta = 115^0 41'$ [6]
$C_{10}H_6Br_2 . Cl_4$, Dibromnaptalintetrachlorid . .	„	= 0,7521 : 1 : 1,2350	$\beta = 115^0 41'$
$C_{10}H_6Cl_2 . Br_4$, Dichlornaphtalintetrabromid .	„	= 0,7923 : 1 : 1,2334	$\beta = 114^0 51'$
$C_{10}H_6ClBr . Br_4$, Chlorbromnaphtalintetrabromid	„	= 0,8074 : 1 : 1,2425	$\beta = 114^0 18'$
$C_2H_2Br_3NO$, Tribromacetamid	monoklin	= 1,7339 : 1 : 0,8639	$\beta = 100^0 23'$ [7]
$C_2H_2Cl_3NO$, Trichloracetamid	„	= 1,7485 : 1 : 0,8490	$\beta = 101^0 24'$ [8]
$C_3HCl_3O_3(CHCCl_3)$, Chloralid	monoklin	= 1,2083 : 1 : 0,3620	$\beta = 95^0 8'$ [9]
$C_3HCl_3O_3(CHCBr_3)$, Trichlormilchsäure-Bromalid .	„	= 1,2216 : 1 : 0,3733	$\beta = 93^0 32'$
$C_3HBr_3O_3(CHCCl_3)$, Tribrommilchsäure-Chloralid .	„	= ? : 1 : 0,3642	$\beta = 95^0 44'$
$C_8H_4ClNO_2$, Chlorisatin	rhombisch	= 0,4557 : 1 : 0,4224	
$C_8H_4BrNO_2$, Bromisatin	„	= 0,4585 : 1 : 0,4186	

---

1) Topsöe, Sitzungsb. Akad. Wien 1876, 73, Abth. 2, 98. Ebenda die Angaben über die drei folgenden Verbindungen. Isomorph mit ihnen sind die entsprechenden Zinnchloride. — 2) Topsöe, Overs. K. Dansk. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882 (Sonderabdruck). — 3) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 587. — 4) Arzruni, ibid. 436. — 5) Groth, ibid. 437. — 6) C. Hintze, Pogg. Ann. 1874, Erg.-Bd. 6, 177 ff. — 7) Brezina, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 586. — 8) Bodewig, ibid. 556. — 9) Ueber diese und die beiden folgenden Verbindungen s. Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 573 ff.

		a : b : c	
$C_6H_2NO_2.Br_2.OH$, Dibromorthonitrophenol . . .	triklin	= 0,6114 : 1 : 1,8241,	α = 82° 36,5', β = 90° 45', γ = 89° 21,5' [1])
$C_6H_2.NO_2.J_2.OH$, Dijodorthonitrophenol	„	= 0,6155 : 1 : 1,6825,	α = 86° 43', β = 90° 29', γ = 92° 47'
$CCl_2C(C_6H_4Cl)_2$, Dimonochlorphenyldichloräthylen	rhombisch	= 0,4246 : 1 : 0,5122 [2])	
$CCl_2C(C_6H_4Br)_2$, Dimonobromphenyldichloräthylen	„	= 0,4211 : 1 : 0,5206	
$C_6H_2.OH.NO_2.Br.NO_2$, (1, 2, 4, 6) Dinitrobromphenol.	monoklin	= 2,7947 : 1 : 1,7783	β = 112° 7'
$C_6H_2.OH.NO_2.Cl.NO_2$, Dinitrochlorphenol	„	= 2,4534 : 1 : 1,717	β = 112° 50'

In der vorstehenden Zusammensetzung ist absichtlich vermieden worden, Beispiele anzuführen, welche nach irgend einer Seite Zweifel zulassen. Darum sind auch ausschliesslich reine Verbindungen gewählt worden und nicht isomorphe Mischungen, welche oft zu verschiedenartigen Deutungen Anlass geben und von denen später die Rede sein wird. Ueberblicken wir die gewählten Beispiele, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Die isomorphen Reihen umfassen Elemente, welche nicht ausschliesslich je einer Reihe des periodischen Systems angehören.

2. Isomorph verhalten sich auch solche Elemente, welche, wenn auch verschiedenen Reihen des periodischen Systems angehörend, Verbindungen (Oxyde, Hydrüre, Sulfide u. s. w. und Salze) von analoger Zusammensetzung, oder mit anderen Worten von gleichem Typus, zu liefern fähig sind. Das niederste Oxyd einer Reihe des periodischen Systems, ein intermediäres einer zweiten, und das höchste einer dritten können, sofern sie einem und demselben Typus angehören, für sich isomorph sein. Isomorphe Salze können auch dann zu Stande kommen, wenn der Wasserstoff einer Säure nicht nur durch einander gleich-, sondern auch durch ungleichwerthige Elemente ersetzt wird, indessen unter der Bedingung, dass der Typus der Verbindung derselbe ist.

3. Gesättigte und ungesättigte Verbindungen von gleichem Typus können isomorph sein oder, was dasselbe ist, Elemente und Radicale von ungleicher Werthigkeit können sich in Verbindungen von gleichem Typus isomorph vertreten.

Die drei Sätze besagen, wenn man will, ein und dasselbe.

Aus den angeführten Beispielen lässt sich auch noch eine weitere Thatsache feststellen, dass nämlich häufig einer und derselben Reihe angehörende Elemente als solche keinen Isomorphismus erkennen lassen, während sie in analog zusammengesetzten, namentlich complicirten Ver-

---

[1]) Arzruni, Pogg. Ann. 1875, **152**, 287; bezieht sich auch auf die folgende Verbindung. — [2]) Hintze, Pogg. Ann. 1875, **152**, 274; bezieht sich auch auf die folgende Verbindung.

bindungen sich durchaus ähnlich verhalten und diese Verbindungen dann alle Merkmale isomorpher Körper aufweisen. Auf diese Erscheinung hat schon H. Kopp[1]) aufmerksam gemacht. „Natronsalze, heisst es a. a. O., sind im Allgemeinen Kalisalzen nicht isomorph, aber in complicirten Verbindungen wie die Alaune $K_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ und $Na_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ können sich Kali und Natron ohne Formänderung ersetzen; vielleicht nicht deswegen, weil sie als isomorphe (gleiche Krystallformen bedingende) Bestandtheile zu betrachten sind, sondern weil ihr ungleichartiger Einfluss auf die Krystallform gegen den überwiegenden Einfluss der anderen Bestandtheile nicht aufkommt."

Nur nach einer Richtung hin scheinen Beziehungen zwischen der Krystallform der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System gesucht worden zu sein, Beziehungen, auf welche Herr Lothar Meyer aufmerksam gemacht hat[2]). Dieser Forscher hat bekanntlich unter Auftragen der Atomgewichte als Abscissen und Atomvolume als Ordinaten eine Curve construirt, welche aus mehrfach periodisch sich wiederholenden auf- und absteigenden ähnlichen Theilen besteht und zugleich auf manche analoge Eigenschaften der an entsprechenden Theilen der Curve ihren Platz findenden Elemente hinweist. Herr L. Meyer drückt die Beziehungen wie folgt aus: „Dehnbarkeit und Flüchtigkeit der Elemente stehen in einem nahen, jedoch erst theilweise erforschten Zusammenhange mit dem inneren Gefüge ihrer Masse, insbesondere mit der Krystallform und der Ausdehnung durch die Wärme. Es sind daher auch diese periodische Functionen des Atomgewichtes. So weit das noch sehr lückenhafte Beobachtungsmaterial reicht, krystallisiren die im und nahe am Maximum oder im und am Minimum der Volumcurve stehenden dehnbaren Metalle durchweg regulär. Mit mehr oder weniger Sicherheit ist dies nachgewiesen für Na, Mg, Al, K, Fe, Co, Ni, Cu; Pd (? dimorph) Ag; Pt, Ir, Au, Hg, Pb. Regulär krystallisiren ausserdem die im Minimum des zweiten und dritten Curvenabschnittes stehenden nicht metallischen Elemente C (als Diamant; dimorph), Si und P (farblos, dimorph), Th. Die auf steigender Curve stehenden, flüchtigen, mehr oder weniger spröden Elemente krystallisiren dagegen nicht regulär, sondern in verschiedenen anderen Systemen. Nachgewiesen ist dieses für P (roth), S; Zn, As, Se; Cd, In, Sn, Sb, Te, J. Die Krystallform der auf fallender Curve stehenden Elemente ist noch so gut wie ganz unbekannt; sie scheinen aber, wenigstens zum Theil, wie z. B. Zr, nicht regulär zu krystallisiren."

Die Ausführungen des Herrn L. Meyer sind, sofern sie die Krystallform betreffen, unrichtig[3]). Wahrscheinlich nicht regulär sind Na und K; unbekannt ist die Gestalt von Al und Co; Ni ist nicht sicher regulär; Mg ist nicht regulär, sondern hexagonal, wie Herr Des Cloizeaux schon im Jahre 1880 nachwies, also vier Jahre vor dem Erscheinen der citirten Auflage des Werkes von Herrn L. Meyer, in welchem diese Thatsache indessen keine Berücksichtigung gefunden hat. Unter den nicht

[1]) Graham-Otto, 2. Aufl. 1863, 1, Abth. 2, 155. — [2]) Moderne Theorien, 5. Aufl., Breslau 1884, S. 154. — [3]) Diese fehlerhaften Angaben sind in den von Herrn Eilh. Wiedemann verfassten, im „Handwörterbuch der Chemie" des Herrn Ladenburg (5, 400, Breslau 1887) abgedruckten Artikel „Isomorphie" kritiklos übernommen worden.

regulären Elementen wird In erwähnt, dessen Krystallgestalt jedoch unbekannt ist. Aus dem eben Gesagten ist es ersichtlich, dass der Versuch, eine Abhängigkeit der Krystallform der Elemente von der Stellung derselben im periodischen System abzuleiten, vorläufig auf recht ungenügender Grundlage steht und einer Stütze in den Thatsachen entbehrt [1]).

Isomorphismus und Molekularvolum.

Von besonderer Bedeutung für die Auffassung der Lehre von dem Isomorphismus und für die Erklärung der Ursache dieser Erscheinung gestaltete sich die Entdeckung von H. Kopp über die Aehnlichkeit der Molekularvolume isomorpher Körper. Der genannte Forscher schlug zuerst für das Verhältniss des Atomgewichtes (Molekulargewichtes) zum specifischen Gewichte einer Substanz die Bezeichnung specifisches Volum vor [2]), nahm aber später den von anderer Seite [3]) gebrauchten Ausdruck Atomvolum an, welcher nunmehr durch den correcteren Molekularvolum zu ersetzen ist. Es ist demnach:

$$V = \frac{M}{S}, \text{ d. h. Molekularvolum} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{specif. Gewicht}}.$$

Vor H. Kopp waren bereits Versuche gemacht worden, um Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und dem Molekulargewicht eines Körpers und dessen Krystallform ausfindig zu machen. So hatte Kupffer [4]), von der Betrachtung ausgehend, dass (wenn p und p' die

---

[1]) Einen anderen, wenig glücklichen Versuch, die Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente und dem Isomorphismus ihrer Verbindungen auszudrücken, stellte Herr Kronberg an (Naturwiss. Wochenschr. 1890, 5, 301 bis 302). Sein „Cubiponderalgesetz" lautet: „Die Cubikwurzeln aus den Atomgewichtszahlen solcher Elemente aus natürlichen Gruppen gleichwerthiger Elemente, deren Verbindungen Isomorphismus zeigen, sind einfache Multipla." Danach hat jede Gruppe eine eigene „Constante", welche durch Multiplication mit einem „specifischen Atomfactor" die Cubikwurzel der Atomgewichte liefert. Diese „Constanten", die natürlich in Folge der mehrfach an den Atomgewichtszahlen vorgenommenen Operationen kleine, die Höhe von 1 kaum überschreitende Zahlen sind, differiren indessen unter einander bis zu 6 Einheiten in der zweiten Decimale (also bis zu 6 Proc.!). Ihre Mittel müssen daher, falls sie zur Rückberechnung der Atomgewichte dienen sollten, für diese recht ungenaue Werthe liefern. Herr Kronberg hat nur einige Gruppen berücksichtigt, bei anderen manche Glieder ausser Acht gelassen; so hat er bei der Kohlenstoff-Silicium-Gruppe seinem „Gesetze" zu Liebe Ge, Sn, Ce, Pb, denen „einfache Multipla" nicht zukommen würden, nicht aufgenommen. Beziehungen zwischen den Elementen einer natürlichen Gruppe des periodischen Systems bestehen unzweifelhaft; eine Ermittelung von Gesetzmässigkeiten darf man sich indessen aus Misshandlungen von Zahlen nicht versprechen. Dass ausserdem nicht die Stellung der Elemente im System für den Isomorphismus derselben und ihrer Verbindungen allein maassgebend ist, sondern der Typus der Verbindung, ist im Vorstehenden durch Belege gezeigt und betont worden. — [2]) Pogg. Ann. 1839, 47, 133. Die ein Jahr früher erschienene Inaugural-Dissertation desselben Verfassers ist mir leider nicht zugänglich gewesen. — [3]) Graham's Chemie, deutsche Bearbeitung. Ich habe sie nicht einsehen können. H. Kopp citirt sie in Ann. Chem. Pharm. 1840, 36, 2, Anm. — [4]) A. T. Kupffer, „Genaue Messung der Winkel an Krystallen," Preisschrift Akad. Berlin 1825, 121 bis 133. Vorher Ann. chim. phys. 1824, 25, 337.

Molekulargewichte, s und s' die specifischen Gewichte zweier Körper darstellen, deren Primärformen die Volume y und y' besitzen)

$$\frac{ps}{y} = \frac{p's'}{y'}$$

ist, die Möglichkeit das specifische Gewicht s' des einen Körpers zu berechnen hervorgehoben. Vincent[1]) baute auf den Ableitungen Kupffer's weiter und führte in seine Betrachtungen auch ungleiche Axen bei Primärformen ein. Er fand die Cuben der Axen den Quadraten der specifischen Gewichte, die specifischen Gewichte den Atomgewichten umgekehrt und daraus die Quadrate der Atomgewichte den Cuben der Axen direct proportional. — Später behandelte auch Persoz[2]) denselben Gegenstand und äusserte schon im Jahre 1835: „L'isomorphisme étant une propriété essentielle de la matière, la forme qu'affecteront les corps sera toujours en relation avec leur composition moléculaire . . . Il sera d'autant plus parfait, que les condensations seront les mêmes" u. s. w. Im Jahre 1839, also etwa gleichzeitig mit H. Kopp, berechnet Persoz das specifische Gewicht aus dem Molekulargewicht und Molekularvolum nach der Formel $V = \frac{P}{D}$ und bemerkt die Aehnlichkeit von V bei verschiedenen, namentlich isomorphen Körpern. Ebenfalls gleichzeitig mit H. Kopp begann H. Schröder[3]) eine Reihe von Arbeiten über die Volumtheorie und äusserte (l. c. 50, 577): „Da die Isomorphie selbst nichts Vollkommenes ist, so bedingt dieselbe natürlich auch nicht eine völlige Gleichheit der Aequivalentvolume. Die entsprechenden Winkel isomorpher Gestalten differiren um 1 bis 4 Grade. Vielleicht findet man später eine Abhängigkeit dieser Differenz der Krystallwinkel von der Differenz der Aequivalentvolumen der isomorphen Körperelemente."

H. Kopp gelangte nach und nach[4]) zu folgenden Sätzen:

„Bei isomorphen Körpern verhalten sich die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte — isomorphe Körper haben gleiches Atomvolum —; die kleinsten Theilchen isomorpher Körper sind nicht nur in der Form, sondern auch in der Grösse einander gleich."

Derselbe Forscher betonte dabei ausdrücklich, dass er unter isomorphen Körpern nur solche versteht, welche, analog zusammengesetzt, gleiche Krystallform haben und fügte hinzu: „Ich schliesse vorläufig noch die Ausdehnung des Begriffes aus, die Bezeichnung isomorph auch auf solche Körper überzutragen, welche analoge Verbindungen von gleicher Krystallform eingehen; ich nenne für jetzt zwei Elemente isomorph, wenn sie selbst in derselben Form krystallisiren, nicht wenn nur ihre analogen

---

[1]) Ann. chim. phys. 1826, 31, 105. — [2]) Ann. chim. phys. 1835, 60, 144; 1836, 61, 411; ferner Introduct. à la chim. moléculaire, Strassbourg 1839 (885 Seiten), welches Werk mir nur nach einer Besprechung in Berzelius' Jahresb. 1841, 20, Abth. 2, 13 bekannt ist. — [3]) Pogg. Ann. 1840, 50, 553; 1841, 52, 269 und 282. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 1840, 36, 1 bis 32; Pogg. Ann. 1841, 52, 243 und 262; ibid. 1841, 53, 446. Vergl. auch die gesondert erschienene Schrift desselben Verfassers „Ueber das specif. Gewicht der chemischen Verbindungen", Frankfurt a. M. 1841; Ann. Chem. Pharm. 1863, 125, 371 und „Lehrb. d. phys. und theor. Chemie (als 2. Abth. des 1. Bandes des ausführl. Lehrb. d. Chem. von Graham-Otto, 4. Aufl.), 2. Aufl. 1863, S. 177 bis 198; ferner: Alexander Naumann, Handb. d. allgem. und phys. Chem., Heidelberg 1877, S. 359.

Verbindungen es thun; aber diese Verbindungen nenne ich isomorph“ [1]). Später modificirte H. Kopp den Satz vom gleichen Atomvolum der isomorphen Körper: „Die Bedingung des Isomorphismus zweier Körper, gleichviel ob Elemente oder Verbindungen, ist gleiches oder annähernd gleiches Atomvolum. Der Isomorphismus ist nichts Absolutes: man kann geradezu sagen, zwei Körper sind unter einander isomorpher als zwei andere.“ Als Maassstab des Grades des Isomorphismus führte er den Begriff „Verschiedenheit der Atomvolume“ ein und drückte dieselbe aus mit $D = \frac{V - V_1}{\frac{1}{2}(V + V_1)}$, worin V und V_1 die Atomvolume der beiden zu vergleichenden Körper bedeuten. Je mehr sich der obige Ausdruck der Gleichung $D = 0$ nähert, um so „isomorpher“ wären die Körper. Aber auch eine Warnung vor falschen Schlussfolgerungen lässt der genannte Forscher vernehmen: „Bei einer sehr kleinen Verschiedenheit der Atomvolume ist Isomorphismus möglich, aber er ist dadurch nicht absolut bedingt. Isomorphismus bedingt eine hinlänglich kleine Verschiedenheit der Atomvolume, aber nicht umgekehrt. Denn die Verschiedenheit der Atomvolume zwischen Aragonit und Eisenspath ist kleiner, als die zwischen Zinkspath und Kalkspath, und doch sind die letzteren beiden Körper isomorph, die ersteren aber nicht“ [2]). Wie gross D sein kann, zeigt folgende, von H. Kopp gegebene Zusammenstellung, in welcher die Molekularvolume auf das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 bezogen und abgerundet sind.

Substanz	Mol.-Vol.	Differenz	Substanz	Mol.-Vol.	Differenz
Cr_2O_3	186	0,0108	K_2SO_4	420	0,095
Fe_2O_3	184		K_2CrO_4	462	
SnO_2	133	0,095	$PbWO_4$	358	0,163
TiO_2	121		$CaWO_4$	304	
$MgAl_2O_4$	259	0,071	$ZnCO_3$	177	0,269
$FeFe_2O_4$	278		$CaCO_3$	232	
$Ca_5P_3O_{12}Fl$ . . .	2133	0,120	$CaCO_3$	211	0,328
$Pb_5P_3O_{12}Cl$ . . .	2406		$BaCO_3$	294	

Die beiden letzten Werthe von D scheinen, nach der Meinung des Verfassers, „die Grenzen ungefähr zu geben, wo noch Isomorphismus der Erfahrung nach statthat, und zwar scheint bei dieser Grösse von D Isomorphismus nur in sehr wenigen Fällen eintreten zu können“ [3]).

Wenn zwei Körper im isolirten Zustande eine zu grosse Verschiedenheit in ihren Molekularvolumen zeigen, um isomorph zu sein, so können sie als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen bilden, welche hinlänglich kleine Verschiedenheiten im Molekularvolum aufweisen. Dies kommt zu Stande: 1) wenn einer der correspon-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1840, **36**, 3. — [2]) Pogg. Ann. 1841, **53**, 447. u. 448. — [3]) l. c. 449 u. 450. Eine ausführliche Besprechung der hier erwähnten Arbeiten lieferte Herr Marignac in Arch. sc. phys. nat., Genève 1846, **1** 1 bis 29 und 137 bis 162.

direnden Bestandtheile oder 2) wenn der gemeinsame Bestandtheil in dem einen Falle in die Verbindung mit verändertem Volum eintritt, oder 3) wenn die Volume unverändert bleiben, der gemeinsame Bestandtheil aber in überwiegender Menge vorherrscht. — Durch diese Annahme der Veränderlichkeit des Molekularvolums eines Radicals, bei seinem Uebergang aus dem isolirten Zustande in eine Verbindung mit anderen, kam in die ganze neu aufgefundene Gesetzmässigkeit etwas Willkürliches hinein, da es erlaubt schien, diejenige von mehreren möglichen Annahmen der Veränderung auszuwählen, welche für die Erklärung einer grösseren Reihe von Thatsachen sich am geeignetsten erwies.

H. Schroeder hat seinerseits in einer Reihe von Abhandlungen [1]) nach einem allgemein gültigen Gesetze, welches die Molekularvolume isomorpher Körper regelt, gesucht, aber nur eine Zusammenstellung von, wenn auch unzweifelhaft interessanter, Beziehungen erreicht.

„Wenn zwei verschiedene Elemente oder Complexionen von Elementen, A und B, mit anderen Elementen oder Complexionen von Elementen C, D, E u. s. f. Verbindungen AC und BC, AD und BD, AE und BE u. s. f. eingehen, welche dem nämlichen Typus angehören und paarweise isomorph sind, so sind die Differenzen der Atomvolume von AC und BC, AD und BD, AE und BE u. s. f. stets gleich. Diese Differenzen sind aber in der Regel ungleich und von jenen verschieden, wenn die betreffenden Verbindungspaare nicht isomorph sind, oder wenn die isomorphen Paare verschiedenem Typus angehören." Körper von gleichem „Atomvolum" nennt H. Schroeder isoster und die Gleichheit der Atomvolume — Isosterismus. Die Gleichheit der Differenzen der Atomvolume analoger Paare bezeichnet er mit dem Ausdruck Parallelosterismus, und solche Paare selbst — parallelostor. Die obige Gesetzmässigkeit lässt sich dann in den Worten zusammenfassen: „Isomorph analoge Paare von gleichem Typus sind auch parallelostor" oder „mit dem Isomorphismus analoger Paare von gleichem Typus ist auch ihr Parallelosterismus verbunden" [2]). Vergleicht man indessen je zwei analoge isomorphe Paare, so ergiebt sich z. B. für $AC - BC$ und $AD - BD$ eine nahezu gleiche positive Zahl d, während zwischen AE und BE einerseits, und zwischen AF und BF andererseits eine Differenz d' besteht, die nicht nur von d abweicht, sondern auch negativ sein kann. H. Schroeder glaubt zwar auch hier eine Art Gesetzmässigkeit zu erblicken und drückt sie wie folgt aus: „Es zeigt sich nun immer das Volum des Elementes, welches in den isomorphen Nitraten, Chloriden, Bromiden, Jodiden oder Sulfureten das grössere eines Paares ist, in den isomorphen Sulfaten, Carbonaten, Silicaten und Aluminaten um einen grösseren absoluten Werth condensirt, so dass es in diesen sogar oftmals das kleinere wird [3])". Man sieht schon aus diesen schwankenden Resultaten, dass das wahre Gesetz noch nicht ermittelt ist. Beachtet man aber noch die angeblich gleichen Differenzen, so wird man sich leicht überzeugen, dass bei ihrem Vergleich der Willkür ziemlich weite Grenzen eingeräumt werden müssen.

---

[1]) Pogg. Ann. 1859, **106**, 226 bis 265; 1859, **107**, 113 bis 147; 1874, Erg.-Bd. **6**, 58 bis 85; 1874, Jub.-Bd. 452 bis 460; 1874, Erg.-Bd. **6**, 622 bis 634; 1877, **160**, 199 bis 218; Wiedem. Ann. 1878, **4**, 435 bis 460. — [2]) Pogg. Ann. 1859, **106**, 240 u. 241. — [3]) ibid. S. 264.

Ausserdem werden diese vermeintlichen Gesetzmässigkeiten durch Beobachtungen entwerthet, welche H. Schroeder selbst zum Ergebniss führen: „Isosterismus kommt bei den Elementen ebenso häufig oder noch häufiger mit Heteromorphismus als mit Isomorphismus verbunden vor" und dass „Isomorphismus häufig mit Hemiisosterismus verbunden ist" [1]).

Der genannte Verfasser sagt denn auch später selbst, dass die „Annahme einer Abhängigkeit der Axen isomorpher Körper von der absoluten Grösse ihres Atomvolums sich als baarer Unsinn erweist" [2]), wenn er auch auf der Bedeutung des Parallelosterismus für isomorphe Reihen besteht.

Herr Tschermak, der sich mit derselben Aufgabe befasste, hat die schon vor ihm aufgestellten Sätze klarer zum Ausdruck gebracht [3]):

„Bei isomorphen Körpern entspricht einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz eine gleiche Differenz der specifischen (d. h. nach unserer Terminologie Molekular-) Volume."

„Isomorphe Körper von ähnlicher Zusammensetzung bilden in Bezug auf ihre specifischen Volume dieselbe Reihe."

Zur Erläuterung des letzteren Satzes führt der genannte Forscher folgende Fälle an:

Aus dem hexagonalen System.

Arsen	$a:c$	$= 1:1,4025$	$V = 13,2$	
Antimon	„	$= 1:1,3068$	„ $= 17,9$	
Wismuth	„	$= 1:1,3035$	„ $= 21,5$	
Smithsonit, $ZnCO_3$	„	$= 1:0,807$	„ $= 28,2$	(unsicher)
Magnesit, $MgCO_3$	„	$= 1:0,812$	„ $= 27,9$	
Pistomesit, $MgFe(CO_3)_2$	„	$= 1:0,814$	„ $= 29,2$	$\times$ 2
Siderit, $FeCO_3$	„	$= 1:0,819$	„ $= 30,2$	
Rhodochrosit, $MnCO_3$	„	$= 1:0,822$	„ $= 31,9$	
Calcit, $CaCO_3$	„	$= 1:0,854$	„ $= 36,8$	

Aus dem tetragonalen System:

Wulfenit, $PbMoO_4$	$a:c$	$= 1:1,5737$	$V = 56$
Stolzit, $PbWO_4$	„	$= 1:1,5647$	„ $= 55,3$
Scheelit, $CaWO_4$	„	$= 1:1,5272$	„ $= 47,5$

Aus dem rhombischen System.

Aragonit, $CaCO_3$	$a:b:c$	$= 0,6229:1:0,7208$	$V = 33,9$	
Cerussit, $PbCO_3$	„	$= 0,6102:1:0,7230$	„ $= 40,6$	bis 41,4
Strontianit, $SrCO_3$	„	$= 0,6090:1:0,7239$	„ $= 40,8$	„ 41,1
Witherit, $BaCO_3$	„	$= 0,5949:1:0,7413$	„ $= 45,7$	
Coelestin, $SrSO_4$	„	$= 0,7789:1:1,2800$	„ $= 46,8$	
Anglesit, $PbSO_4$	„	$= 0,7852:1:1,2894$	„ $= 48,2$	
Baryt, $BaSO_4$	„	$= 0,8152:1:1,3126$	„ $= 52,0$	
K_2SO_4	„	$= 0,5727:1:0,7464$	„ $= 65,6$	
K_2CrO_4	„	$= 0,5695:1:0,7297$	„ $= 66,5$	
$(NH_4)_2SO_4$	„	$= 0,5643:1:0,7310$	„ $= 74,6$	

---

[1]) Pogg. Ann. 1859, **107**, 122 bis 123. — [2]) ibid. S. 141. — [3]) Sitzungsb. Akad. Wien 1862, **45**, Abth. 2, 603 ff.; vergl. auch Kopp in Pogg. Ann. 1841, **52**, 262.

Das einzige Beispiel aus dem monoklinen System, welches a. a. O. angeführt ist, erweist sich zur Illustrirung der in Rede stehenden Verhältnisse als ungeeignet. Die Regelmässigkeit in den vorstehenden Reihen ist unverkennbar und bereits von H. Kopp hervorgehoben worden.

Herr Schrauf (Phys. Miner. 1868, 2, 41) drückt sie mit folgenden Worten aus: „Die specifischen Volume isomorpher Verbindungen bilden eine arithmetische Reihe, mit welcher entweder gleich oder entgegengesetzt die Reihe der krystallographischen Dimensionen und Winkel verläuft.“

Herr Tschermak hob ferner hervor, dass nicht nur der Typus der zu vergleichenden isomorphen Verbindungen, sondern auch das Krystallsystem, welchem sie angehören, von Einfluss auf die Grösse der Differenz ihrer Molekularvolume sei. So ist in den meisten Fällen diese Differenz bei je zwei Verbindungen, in welchen die sich isomorph ersetzenden Elemente oder Radicale dieselben, A und B, sind, grösser, wenn diese Substanzen rhombisch krystallisiren, als wenn sie tetragonal sind, grösser bei monokliner als bei rhombischer Symmetrie. Verfolgt man dieses Verhalten an einer grösseren Anzahl von isomorphen Paaren, so stellt sich die Reihenfolge:

α-tesseral > rhomboëdrisch > monoklin > rhombisch > tetragonal > β-tesseral heraus. Für die Stellung der triklinen Substanzen lagen entscheidende Beispiele nicht vor. Was aber die beiden Abtheilungen α- und β-tesseral betrifft, so zeigen die Gestalten der ersteren eine Annäherung an die rhomboëdrische, die der zweiten an die tetragonale Symmetrie. Chemisch sind die Substanzen der ersten Abtheilung hauptsächlich Chloride, die der zweiten Oxyde, demnach die ersten Verbindungen ungeradwerthiger die letzteren geradwerthiger Elemente oder Radicale (vergl. S. 66 u. ff.).

Im Anschluss an die Sätze von H. Kopp, H. Schroeder und Herrn Tschermak hat Herr Schrauf zum Vergleich der Volumverhältnisse isomorpher Körper den Begriff „Krystallvolum“ eingeführt[1]). Darunter versteht dieser Forscher den Ausdruck eines Ellipsoids $^4/_3\,\pi(abc)$, in welchem a, b, c die Parameter der Grundgestalt sind. Da der Factor $^4/_3\,\pi$ sich durchgängig wiederholt, so wird er vernachlässigt. Es ergiebt sich, dass die Krystallvolume isomorpher Reihen, ebenso wie deren Molekularvolume gleichmässig zu- oder abnehmende parallel laufende Reihen bilden.

Es kann an dieser Stelle nicht zur Aufgabe gemacht werden, alle bezüglichen Arbeiten, mit ihren unentschiedenen Ergebnissen ins Getheil durchzugehen. Es mag genügen, die Bestrebungen H. Kopp's zur Auffindung einer gesetzmässigen Beziehung zwischen Krystallform, specifischem Gewicht, Molekulargewicht und Molekularvolum isomorpher Körper zu betonen. Für die Einzelheiten möge auf die Originalarbeiten selbst verwiesen werden, die viel schätzbares Material enthalten, wenn auch in denselben den beobachteten Thatsachen vielfach Gewalt angethan wird zu Gunsten einer nicht erkannten Gesetzmässigkeit. Man denke nur an die Condensations-Volume, Factoren-Coëfficienten, die Volum- und Gewichts-Constitution H. Schroeder's und all die Hülfsbegriffe, deren Unzahl nicht dazu beträgt, über die Beziehungen zwischen den

---

[1]) Phys. Mineralogie, Wien 1868, 2, 40 ff. u. Pogg. Ann. 1868, 134, 417.

Diff. v. d. K-Salz	Volume der Doppelsalze	Volume der Componenten		Summa
0	$K_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 209,4	K_2SeO_4 71,9	$CoSeO_4 . 6\,H_2O$ 137,6	209,5
9,4	$Am_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 218,8	Am_2SeO_4 81,4	—	218,0
9,0	$Rb_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 218,4	Rb_2SeO_4 79,9	—	217,5
25,2	$Cs_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 234,6	Cs_2SeO_4 94,6	—	232,2
	$Tl_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 212,4	Tl_2SeO_4 78,2	—	215,8
0	$K_2Ni(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 205,6	K_2SeO_4 71,9	$NiSeO_4 . 6\,H_2O$ 132,8	204,7
9,0	$Am_2Ni(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 214,6	Am_2SeO_4 81,4	—	214,2
	$Tl_2Ni(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 211,6	Tl_2SeO_4 78,2	—	211,0

Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, mit denen genaue Bestimmungen des specifischen Gewichtes verknüpft sind, beeinflussen naturgemäss die Zuverlässigkeit der abgeleiteten Molekularvolume. Wie gross indessen die Beobachtungsfehler auch sein mögen, können dieselben immerhin das Hauptergebniss nicht in Zweifel ziehen, dass nämlich die Molekularvolume isomorpher Körper nicht identisch sind, was ja auch schon von allen früheren Beobachtern ausdrücklich anerkannt worden ist. Gegenüber diesen verbürgten Thatsachen ist es fast unbegreiflich, wenn jüngst und dazu noch von einem so hervorragenden Forscher wie Herrn Spring[1]) die Behauptung aufgestellt wurde, sämmtlichen Alaunen käme ein gleiches Molekularvolum zu. Er ging davon aus, dass die Ausdehnungscoëfficienten dieser Salze die gleichen seien, schloss auf die Gleichheit der Zusammendrückbarkeitscoëfficienten, daraus auf die Analogie zwischen Körpern einer und derselben isomorphen Gruppe und den Gasen, welche ja auch innerhalb gewisser Grenzen denselben Ausdehnungscoëfficient besitzen, unter gleichen physikalischen Verhältnissen im gleichen Volum die gleiche Anzahl Molekel enthalten. Auf isomorphe Körper (Alaune) überträgt er es in der Weise, dass er die Quotienten $\frac{S}{M}$, d. h. $\frac{\text{spec. Gew.}}{\text{Mol.-Gew.}}$ mit einander vergleicht und da sie als höchste Differenz

$$0{,}001\,848 - 0{,}001\,779 = 0{,}000\,069$$

liefern, $\frac{S}{M} = \mathit{const.}$ setzt. — Herr O. Pettersson bekämpfte[2]) die von Herrn Spring gegebenen Werthe, sich auf die von ihm selbst gefundenen, gesetzmässig sich wiederholenden Differenzen der Molekular-

[1]) Ber. chem. Ges. 1882, 15, 1254. — [2]) ibid. S. 1739.

volume (vergl. S. 126) stützend, wobei er die eigenen Bestimmungen einer erneuten Prüfung unterzog. Es handelt sich indessen bei der Beurtheilung der Frage nicht darum, welche Zahlen die richtigeren sind — die von Herrn Ch. Soret ermittelten[1]) weichen von denjenigen des Herrn Pettersson noch erheblicher ab —, sondern darum, dass die von Herrn Spring zum Vergleich herangezogenen Zahlen so klein sind, dass ihre Unterschiede verdeckt werden. Hätte er statt $\frac{S}{M}$, in welchem Ausdruck erst die dritte Decimale von der Null verschieden ist, den reciproken Werth $\frac{M}{S}$, d. h. das Molekularvolum gewählt, so wäre er gewiss nicht zu seinen Schlüssen gelangt. — Dass es aber auch auf möglichste Genauigkeit bei den specifischen Gewichten ankommt, ist unzweifelhaft, zumal wenn man, wie im gegebenen Falle, mit grossen Molekularvolumen zu thun hat. Für $Rb_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ ermittelte z. B. Herr Pettersson bei 20° das spec. Gewicht zu 1,890 und daraus das Molekularvolum 551,1, während Herr Spring für dieselbe Temperatur die Zahlen 1,8639 und 558,5 erhielt. Noch auffallender erweist sich die Beeinflussung des Molekularvolums bei $Am_2Ga_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$, für welches Herr Soret einmal das spec. Gewicht zu 1,745, dann zu 1,776 fand. Als Molekularvolum ergiebt sich im ersten Falle 568,4 und im zweiten 558,4! Ein paar Einheiten der zweiten Decimale im specifischen Gewicht vermögen demnach schon die Zehner im Molekularvolum zu alteriren.

Im Nachstehenden sind die von den drei genannten Forschern ermittelten Molekularvolume für diejenigen fünf Alaune zusammengestellt, deren specifischen Gewichte von Herrn Spring für verschiedene Temperaturen bestimmt worden sind. Hierbei sind die Zahlen auf die Temperatur von 20° bezogen, weil dieselbe sowohl den Beobachtungen von Herrn Pettersson, als auch im Mittel denjenigen von Herrn Soret zu Grunde liegt. Die in der mit dem Namen des Herrn Spring überschriebenen Spalte aufgeführten Zahlen sind aus den von diesem Gelehrten für die Temperatur von 20° angegebenen specifischen Gewichten berechnet worden. Eine Reduction sämmtlicher Beobachtungen auf 0° ging deswegen nicht an, weil nur von Seiten des Herrn Spring Bestimmungen über Ausdehnungscoëfficienten vorliegen. Die Angabe von Herrn Soret in Betreff des Kaliumchromalauns ist deswegen nicht genau mit den anderen entsprechenden Grössen zu vergleichen, weil dieser Forscher aus einem nicht einzusehenden Grunde das Atomgewicht des Chroms = 53,3 setzt, während es sonst = 52,5 bezw. 52,45 angenommen wird. Bei jedem Beobachter ist neben dem Molekularvolum in einer zweiten Spalte die Differenz des betreffenden Werthes gegen denjenigen des Kaliumthonerdealauns angegeben[2]).

[1]) Arch. sc. phys. nat., Genève 1885 [3], 13, 30. — [2]) Einige Druckfehler sind hier corrigirt.

Substanz	ttersson		Spring		Soret	
$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$	541,6		541,1		546,8	
$Am_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$	552,2	10,6	554,8	13,7	556,0	9,2
$Rb_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ . . .	551,0	9,4	558,5	17,4	562,0	15,2
$Cs_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ . . .	569,2	27,6	562,7	21,6	579,7	32,9
$K_2Cr_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$	542,2		546,3		550,8	

Herr Ch. Soret (l. c.) hält zwar die Frage von der Constanz der Molekularvolume, wenigstens was die Alaune mit ihrem grossen Volum betrifft, für eine offene, neigt sich aber auch bei dieser Gruppe zu der Annahme einer Verschiedenheit hin. Für Jedermann ist die Zusammenstellung Herrn Soret's selbst, in welcher die durch Beobachtung ermittelten und, unter Annahme eines constanten Molekularvolums für sämmtliche Alaune, berechneten specifischen Gewichte der einzelnen Glieder der Reihe verglichen werden, gegen die Ansicht des Herrn Spring so sprechend, dass auch für die Alaune die Frage als zu Gunsten der Auffassung des Herrn Pettersson entschieden angesehen werden muss.

Zu der nachstehenden Tabelle sei bemerkt, dass die „berechneten" specifischen Gewichte aus dem mittleren Molekularvolum 562,8 abgeleitet worden sind, welches seinerseits ohne Berücksichtigung sämmtlicher Indium- und Gallium-Alaune, ferner des (Cs- Al)-, (Cs- Cr)- und (Tl- Cr)-Alauns gewonnen wurde. Als Atomgewichte legte Herr Soret die folgenden zu Grunde:

Al = 27,4; Am = 18; C = 12; Cr = 53,3; Cs = 133;
Fe = 56; Ga = 69,9; In = 113,4; K = 39,1; Na = 23;
O = 16; Rb = 85,2; S = 32; Tl = 204 [1]).

Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	spec. Gew. berechnet	spec. Gew. gefunden	Differenz [2])
$Am_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$.	906,8	555,9	1,611	1,631	+ 20
Na_2 „ „ . .	916,8	549,9	1,629	1,667	+ 38
$(NH_3.CH_3)_2$ „ „ . .	934,8	596,2	1,661	1,568	— 93
K_2 „ „ . .	949,0	546,9	1,686	1,735	+ 49
Rb_2 „ „ . .	1041,2	562,2	1,850	1,852	+ 2
Cs_2 „ „ . .	1136,8	579,7	2,020	1,961	— 59
Tl_2 „ „ . .	1278,8	566,6	2,272	2,257	— 15
$Am_2Cr_2(SO_4).24 H_2O$ . .	958,6	557,6	1,703	1,719	+ 16
K_2 „ „ . .	1000,8	550,8	1,778	1,817	+ 39
Rb_2 „ „ . .	1093,0	561,7	1,942	1,946	+ 4
Cs_2 „ „ . .	1188,6	581,8	2,112	2,043	— 69
Tl_2 „ „ . .	1330,6	595,1	2,364	2,236	—128
		557,7		2,386	+ 22

[1]) Arch. sc. phys. nat. Genève 1884 [3], 12, 553 bis 584; 1885, 13, 5 bis 33; 1885, 14, 96; 1888, 20, 517 bis 536; 1889, 21, 89 bis 94; vergl. auch Compt. rend. 1884, 99, 867; 1885, 101, 156. — [2]) In Einheiten der dritten Decimale.

Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	spec. Gew. berechnet	spec. Gew. gefunden	Differenz
$Am_2Fe_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ . .	964,0	562,8	1,713	1,713	0
K_2 „ „ . .	1006,2	557,1	1,787	1,806	+ 19
Rb_2 „ „ . .	1098,4	573,3	1,951	1,916	— 35
Cs_2 „ „ . .	1194,0	579,3	2,122	2,061	— 61
Tl_2 „ „ . .	1336,0	560,2	2,374	2,385	+ 11
$Am_2Ga_2(SO_4)_4 . 24H_2O$.	991,8	568,4	1,762	1,745	— 17
		558,4		1,776	+ 14
K_2 „ „ . .	1034,0	545,6	1,837	1,895	+ 58
Rb_2 „ „ . .	1126,2	574,0	2,001	1,962	— 39
Cs_2 „ „ . .	1221,8	578,2	2,176	2,113	— 43
Tl_2 „ „ . .	1308,8	550,6	2,418	2,477	+ 59
$Am_2In_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ . .	1078,8	536,5	1,917	2,011	+ 94
Rb_2 „ „ . .	1212,2	587,0	2,154	2,065	— 89
Cs_2 „ „ . .	1308,8	584,0	2,326	2,241	— 85

Nimmt man innerhalb je einer ein gemeinsames dreiwerthiges Element enthaltenden Reihe die Differenzen des Molekularvolums eines Gliedes gegen die Molekularvolume aller übrigen, so fällt alsbald eine gewisse Regelmässigkeit auf. Die sich entsprechenden Differenzen der verschiedenen Reihen weisen eine um so grössere Aehnlichkeit mit einander auf, je zuverlässiger die Einzelbestimmungen sind. Aus den obigen Zahlen ergeben sich nachstehende Differenzen der Molekularvolume:

	Al	Cr	Fe	Ga	In
K — NH_4 . .	— 9,0	— 6,8	— 5,7	— 12,8	—
Rb — NH_4 . .	+ 6,3	+ 4,1	+ 10,5	+ 15,6	+ 50,5
Cs — NH_4 . .	+ 23,8	+ 24,2	+ 16,5	+ 19,8	+ 47,5
Tl — NH_4 . .	+ 10,7	+ 0,1	— 2,6	— 7,8	—

Dass auch diese Zahlen gegen die Constanz der Molekularvolume innerhalb einer isomorphen Reihe sprechen, ergiebt sich von selbst [1]). Zu demselben Ergebniss gelangte auch Herr F. L. Perrot [2]) auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Sulfate $R_2Me(SO_4)_2 . 6H_2O$ (wo R = Am, K, Rb, Cs, Tl; Me hauptsächlich Zn ist, aber auch Mg, Ni, Co, Mn), sowie der Reihe $Rb_2Me(SO_4)_2 . 6H_2O$, in welcher Me ausserdem Fe, Cu, Cd bedeutet. Es ist also aus allen vorstehend angeführten Beobachtungen der Schluss zu ziehen, dass die Molekularvolume der zu einer isomorphen Gruppe gehörigen Körper nicht absolut gleiche, sondern innerhalb gewisser Grenzen verschiedene Grössen sind.

[1]) Vergl. auch Gladstone, Phil. Mag. 1885 [5], **20**, 162. — [2]) Compt. rend. 1890, **111**, 967 und ausführlicher in Arch. sc. phys. nat. 1891 [3], **25**, 26 ff. u. 669 ff.

Geometrische Beziehungen der isomorphen Körper.

Zu den wichtigsten Merkmalen der isomorphen Körper in geometrischer Beziehung gehört die nahe Uebereinstimmung des Habitus und der gegenseitigen Neigung der entsprechenden Flächen ihrer Krystalle. Nachdem W. H. Wollaston den unzweifelhaften Beweis geliefert hatte, dass die analogen Flächenwinkel bei isomorphen Substanzen nicht absolut gleiche, sondern nur nahe übereinstimmende Werthe besitzen (vgl. S. 85) — die Bezeichnung „Isomorphie" beruht auf der ursprünglichen Annahme der vollständigen Gleichheit der entsprechenden Winkel —, ist diese auf Beobachtungen an den rhomboëdrischen Carbonaten gegründete Thatsache auch bei allen anderen isomorphen Körpern bestätigt worden. Eine Ausnahme von dieser Regel bieten selbstverständlich die regulär krystallisirenden Körper, deren Gestalten, wie die Zusammensetzung auch sein möge, constante, auch von der Temperatur nicht beeinflusste Winkelwerthe beibehalten. Bei isomorphen Körpern, deren Krystallgestalten einer von der regulären abweichenden Symmetrie angehören, sind die Winkeldifferenzen von Fall zu Fall verschieden, bald bis zur Unmerklichkeit gering und innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler enthalten, bald ziemlich beträchtlich. Einmal betragen sie einige wenige Minuten, ein anderes Mal mehrere Grade. Praktisch ist es äusserst schwer, eine Maximaldifferenz festzustellen, über welche hinaus zwei sonst analoge Körper nicht mehr für isomorph gelten sollen.

Als Beispiel isomorpher Körper mit sehr geringen Abweichungen in ihren entsprechenden Winkeln kann die Reihe der rhombischen Vitriole gelten, indem bei

$MgSO_4 . 7H_2O$	der Prismenwinkel $(110).(1\bar{1}0)$	89° 26′
$ZnSO_4 . 7H_2O$	„ „ „	89° 22′
$NiSO_4 . 7H_2O$	„ „ „	88° 56′

beträgt. Umgekehrt zeigen die rhomboëdrischen Carbonate so erhebliche Unterschiede, dass man Bedenken tragen würde, die beiden äussersten Glieder, den Calcit, $CaCO_3$, und den Smithsonit, $ZnCO_3$, für isomorph zu halten, wären dieselben nicht durch eine Reihe Zwischenglieder mit einander verknüpft und kennte man nicht Varietäten, welche gleichzeitig Ca und Zn in wechselnden Mengen enthalten. Es ist bei

Calcit,	$CaCO_3$	der Rhomboëderwinkel $(10\bar{1}1).(\bar{1}101)$	74° 55′
Rhodochrosit,	$MnCO_3$	„ „ „	73° 9′
Siderit,	$FeCO_3$	„ „ „	73° 0′
Magnesit,	$MgCO_3$	„ „ „	72° 31′
Smithsonit,	$ZnCO_3$	„ „ „	72° 20′

Um nicht weitere Beispiele anzuführen, möge auf die bei den isomorphen Reihen zusammengestellten verwiesen werden, bei welchen aus den angegebenen geometrischen Constanten der grössere oder geringere Grad der Aehnlichkeit bezw. der Abweichung in den Dimensionen der Glieder einer und derselben isomorphen Gruppe ersehen werden kann.

sich bei verschiedenen
Grad der Aehnlichkeit
n grösseren oder ge-
eits auf S. 103 darauf
e Ca — Sr — Pb — Ba
ren analogen Verbin-
metrischen Constanten
sind, als mit den Ver-
Aehnliches wurde auch
e betont, in welcher
K, NH_4, Rb, Cs, Tl

gewöhnlich die Gleich-
v. Hauer[1]) an einer

pher Körper.

ph Körper bezeichnet,
analoge geometrische
einer Gleichheit in den
morphie", sagt Herr
"[2]). Diese Bedingung
) gewählten Beispiele.
it unerwähnt blieben,
enden Substanzen ent-
folgen[3]).

100} v.
100} v.

100} z. v.
100} z. v.

100} v.
100} v.

111} uv.
111} uv.

erale der Granatgruppe

ermak, ibid. 1862, 45,
euten: sehr vollkommen,
inter dem Zeichen der
Flächen eingeschlossenen
selbst ergiebt, wie z. B.
gonalen Prisma u. dgl. m.
r Polkantenwinkel, bei
allemal die Winkel der
Beispielen verschiedener
einer Abhandlung „Ueb
ler und Sohn, geg

Hexagonales System.

Arsen,	As	. . spaltbar nach	$\{0001\}$ v.,	$\varrho\,\{\bar{1}012\}$ 66° 39′ uv.	
Antimon,	Sb	. . „ „	$\{0001\}$ s. v.,	$\varrho\,\{\bar{1}012\}$ 62° 53′ v.,	$\varrho\,\{\bar{2}021\}$ 110° 35′ uv.
Wismuth,	Bi	. . „ „	$\{0001\}$ v.,		$\varrho\,\{\bar{2}021\}$ 110° 32′ v.

Calcit,	$CaCO_3$	. . . spaltb. nach $\varrho\,\{10\bar{1}1\}$	74° 55′ s. v.
Rhodochrosit,	$MnCO_3$	. . . „ „ „	73° 9′ v.
Siderit,	$FeCO_3$	. . . „ „ „	73° 0′ s. v.
Magnesit,	$MgCO_3$	. . . „ „ „	72° 31′ v.
Smithsonit,	$ZnCO_3$	. . . „ „ „	72° 20′ v.

Wurtzit,	ZnS	. . . . spaltb. nach	$\{10\bar{1}0\}$ z. v.,	$\{0001\}$ uv.
Greenockit,	CdS	. . . . „ „	$\{10\bar{1}0\}$ z. v.,	$\{0001\}$ uv.

Pyrargyrit,	Ag_3SbS_3	. . . . „ „	$\varrho\,\{10\bar{1}1\}$ 71° 22′ z. v.
Proustit,	Ag_3AsS_3	. . . . „ „	$\varrho\,\{10\bar{1}1\}$ 72° 12′ z. v.

Tetragonales System.

Scheelit,	$CaWO_4$	. . . spaltb. nach	$\{111\}$ 79° 56′ uv.,	$\{101\}$ z. v.,	$\{001\}$ uv.
Wulfenit,	$PbMoO_4$	. . . „ „	$\{111\}$ 80° 22′ z. v.		$\{001\}$ uv.

Zirkon,	$ZrSiO_4$	. . . „ „	$\{110\}$ uv.,		$\{111\}$ 56° 41′ uv.
Rutil,	TiO_2	. . . . „ „	$\{110\}$ v.,	$\{100\}$ v.,	$\{111\}$ 56° 53′ uv.
Kassiterit,	SnO_2	. . . . „ „	$\{110\}$ uv.,	$\{100\}$ uv.	

Rhombisches System.

Aragonit,	$CaCO_3$	. . spaltb. nach	$\{010\}$ v.,	$\{110\}$ 63° 50′ uv.,	$\{011\}$ 71° 34′ uv.
Cerussit,	$PbCO_3$	. . „ „	$\{010\}$ uv.,	$\{110\}$ 62° 47′ v.,	$\{011\}$ 71° 44′ uv., $\{021\}$ 110° 40′ z. v.
Strontianit,	$SrCO_3$	. . . „ „	$\{010\}$ uv.,	$\{110\}$ 62° 41′ v.,	$\{011\}$ 71° 48′ uv.
Witherit,	$BaCO_3$	. . „ „	$\{010\}$ v.,	$\{110\}$ 61° 30′ uv.	

Baryt,	$BaSO_4$	. . . . spaltb. nach	$\{001\}$ v.,	$\{110\}$ 78° 20′ v.
Anglesit,	$PbSO_4$	. . . . „ „	„ uv.,	„ 76° 17′ uv.
Coelestin,	$SrSO_4$	. . . . „ „	„ v.,	„ 75° 58′ v.

Uranocircit,	$Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8\,H_2O$	. . . spaltb. nach	$\{001\}$ s. v.
Autunit,	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8\,H_2O$	. . . „ „	„ s. v.
Uranospinit,	$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 . 8\,H_2O$	. . . „ „	„ s. v.

Antimonit,	Sb_2S_3	. . . . spaltb. nach	$\{010\}$ s. v.
Bismutit,	Bi_2S_3	. . . . „ „	„ v.
Frenzelit,	Bi_2Se_3	. . . „ „	„ v.

Manganit,	$Mn_2H_2O_4$	. . spaltb. nach	$\{010\}$ s. v.,	$\{110\}$ 80° 20′ z. v.,	$\{001\}$ uv.
Goethit,	$Fe_2H_2O_4$	. . „ „	$\{010\}$ s. v.		
Diaspor,	$Al_2H_2O_4$	. . „ „	$\{010\}$ s. v.		

Monoklines System.

Vivianit,	$Fe_3(PO_4)_2 . 8\,H_2O$	. . spaltb. nach	$\{010\}$ v.,	$\{100\}$ uv.
Erythrin,	$Co_3(AsO_4)_2 . 8\,H_2O$	. . „ „	„ „	„ „
Symplesit,	$Fe_3(AsO_4)_2 . 8\,H_2O$	. . „ „	„ „	

Minerale der Glimmergruppe . . spaltb. nach $\{001\}$ s. v.

Triklines System.

Mikroklin,	$KAlSi_3O_8$	. . . spaltb. nach	$\{001\}$ s. v.,	$\{010\}$ v.,	$(001).(010)$ 89° 40′
Albit,	$NaAlSi_3O_8$	. . „ „	$\{001\}$ v.,	$\{010\}$ v.,	$(001).(010)$ 86° 24′

Will man die mit gleichen Cohäsionsverhältnissen versehenen Körper von analoger Zusammensetzung und ähnlichen geometrischen Eigenschaften allein als isomorph gelten lassen, so würde freilich die Zahl der Fälle von Isomorphie alsbald eine ziemlich beschränkte werden.

Auch in ihrem optischen Verhalten zeigen isomorphe Körper im weiteren Sinne dieses Wortes, d. h. Körper von analoger Zusammensetzung und ähnlicher Gestalt, bald vollkommene Aehnlichkeit, bald mehr oder weniger ausgesprochene Abweichungen. Die isomorphen Körper lassen sich in optischer Hinsicht mit einander vergleichen bezüglich der Lage, sowie des relativen und absoluten Werthes der optischen Elasticitätsaxen. Bei regulären Krystallen lässt sich nur die Brechbarkeit vergleichen; bei optisch einaxigen ausser dem absoluten Werthe der Hauptbrechungscoëfficienten noch der Sinn der Doppelbrechung; bei optisch zweiaxigen endlich noch die Lage der Elasticitätsaxen zu den geometrischen Richtungen.

Die ersten und grundlegenden Beobachtungen über das optische Verhalten isomorpher Körper stellte de Senarmont[1]) an. Es folgten dann die umfassenden Arbeiten von Grailich[2]) und Herrn V. von Lang[3]) und die werthvollen Beiträge der Herren H. Topsöe und C. Christiansen[4]).

Schon de Senarmont erkannte, dass eine einfache Beziehung zwischen den optischen Eigenschaften der isomorphen Körper nicht besteht, denn er sagt (l. c. S. 433): „Les causes mécaniques déterminantes de la forme géometrique sont d'un autre ordre que les causes mécaniques déterminantes des propriétés optiques biréfringentes, puisque cette forme demeure la même dans des groupes entiers de substances isomorphes, tandis que les propriétés optiques éprouvent, dans leurs éléments essentiels, non seulement des modifications de quantité, mais une inversion complète de grandeur relative.“ Grailich und Herr von Lang kommen auch (Sitzb. Akad. Wien 1858, **33**, 438) zu einem ähnlichen Ergebniss: „Verschiedene Grundstoffe“, sagen diese Forscher, „können sich im Molekül vertreten, ohne die Form desselben, von welcher die Krystallgestalt abhängt, wesentlich zu ändern, aber dabei wird der optische Charakter um so tiefer afficirt, je grösser die Aenderung in der Constitution des Moleküls ist“, und fügen hinzu: „Es kann gar kein directer Zusammenhang bestehen zwischen den optischen und solchen Verhältnissen, die nur auf der verschiedenartigen Vertheilung der Moleküle beruhen, wie Spaltbarkeit, Härte, magnetische Orientirung.“ Nichtsdestoweniger führen sowohl de Senarmont als auch Grailich und Herr von Lang unverkennbare Analogieen in optischer Hinsicht bei isomorphen Körpern an. So fand der erstgenannte Forscher theils nahe Uebereinstimmung in der Grösse der Brechungscoëfficienten, theils Gleichheit des Sinnes der Doppelbrechung bei isomorphen Körpern.

---

[1]) Rech. sur les propr. opt. biréfringentes des corps isomorphes. Ann. chim. phys. 1851 [3], **33**, 391 ff. — [2]) Krystallogr.-optische Untersuchungen, gekr. Preisschrift, Wien 1858. — [3]) J. Grailich und V. v. Lang, Untersuchung über die phys. Verhältnisse krystallisirter Körper. Sitzungsb. Akad. Wien 1857, **27**, 3; 1858, **31**, 85; 1859, **34**, 135 (A. Murmann u. L. Rotter); 1858, **33**, 369. — [4]) Krystallografisk-optiske Undersögelser, Vidensk.-Selsk. Skr. 5 Raekke naturvid. og mathem. Afd. **9**, 625, Kjöbenhavn 1873. Diese Arbeit erschien auch in Ann. chim. phys. 1874 [5], **1**, 5 ff. und Pogg. Ann. 1874, Erg.-Bd. **6**, 499, jedoch ohne die Schlussbetrachtungen.

	Krystall-system	Axenverhältniss $a:c$	Brechungscoëfficienten ω_D	ε_D	Doppelbrechung $\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D$
KH_2PO_4[1] . .	tetragonal	1 : 0,6640	1,5095	1,4684	1,0280
$NH_4.H_2PO_4$.	„	1 : 0,7124	1,5246	1,4792	1,0307
KH_2AsO_4 . .	„	1 : 0,6633	1,5674	1,5179	1,0325
$NH_4.H_2AsO_4$.	„	1 : 0,7096	1,5766	1,5217	1,0361

In der isomorphen Gruppe der trapezoëdrisch-tetartoëdrisch-hexagonalen Hyposulfate $CaS_2O_6.4H_2O$, $SrS_2O_6.4H_2O$ und $PbS_2O_6.4H_2O$ zeigt sich eine nur theilweise Uebereinstimmung im Sinne der Doppelbrechung, indem die beiden ersten Salze optisch negativ sind, während das dritte positiv ist. — Die isomorphen Salze der rhombischen Vitriolreihe $MgSO_4.7H_2O$, $ZnSO_4.7H_2O$, $MgCrO_4.7H_2O$ fand de Senarmont übereinstimmend optisch negativ; ihre Ebene der optischen Axen ist {001}, die erste Mittellinie entspricht der Axe *b*. Ebenso sind die drei Minerale $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $PbSO_4$, welche geometrisch einander so nahe stehen, auch in ihrem optischen Verhalten analog: optisch positiv, Ebene der optischen Axen parallel {010}, erste Mittellinie — Axe *a*. Bei K_2SO_4 und K_2CrO_4 ist die Lage der Ebene der optischen Axen nach {001}, die erste Mittellinie parallel der Axe *b*, dieselbe ist aber beim ersten Salz Richtung der kleinsten, beim zweiten — der grössten optischen Elasticität. Die übrigen Angaben sind von späteren Beobachtern theils corrigirt, theils vervollständigt worden und brauchen daher hier nicht angeführt zu werden.

Einen Schritt weiter thaten J. Grailich und Herr V. von Lang, indem sie l. c. sämmtliche zur damaligen Zeit auf ihre optischen Eigenschaften hin zuverlässig untersuchten isomorphen Körper zusammenstellen. Die wichtigsten der angeführten Fälle sind folgende:

Erste Gruppe: S, Cr.

$MgSO_4.7H_2O$ . . . . rhombisch $a:b:c = 0,9901:1:0,5709$ $\mathfrak{c}\mathfrak{a}\bar{\mathfrak{b}}$[2])
$MgCrO_4.7H_2O$ . . . . „ „ $= 0,9901:1:0,5735$ „

$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2.6H_2O$ . . . monoklin $a:b:c = 0,7376:1:0,4891$ $\beta = 107^0\ 6'$
AE {010}[3]), 1. Mittellinie fast ⊥ {100}
$(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2.6H_2O$ . . monoklin $a:b:c = 0,8041:1:0,4870$ $\beta = 106^0\ 31'$
AE_r {010}, AE_{gr} ⊥ {010}[4]), 1. Mittell. fast ⊥ {100}.

[1]) Die hier angeführten Werthe sind nicht die von de Senarmont angegebenen, sondern der in Anmerkung 4 a. v. S. citirten Arbeit der Herren Topsöe und Christiansen entnommen. da sie unzweifelhaft genauer sind, als diejenigen des älteren Beobachters, welcher die Brechungscoëfficienten nur auf drei Decimalen, und die Farbe, für welche sie gelten, gar nicht angiebt. Die Brechungscoëfficienten für den ordinären (ω) und extraordinären (ε) Strahl beziehen sich auf die Linie *D* des Spectrums. Auch die Doppelbrechung $\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)$ ist der Arbeit der beiden Kopenhagener Forscher entnommen. — [2]) Mit $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ werden die optischen Elasticitätsaxen bezeichnet, und zwar ist $\mathfrak{a} > \mathfrak{b} > \mathfrak{c}$. Diejenige von ihnen, welche erste Mittellinie ist, ist durch ein + oder — Zeichen unterschieden, was auf den optisch positiven bezw. negativen Charakter dieser Mittellinie hinweist. Die Reihenfolge der Elasticitätsaxen im Schema bezieht sich auf die übliche der Krystallaxen *a*, *b*, *c*. So fällt hier $\mathfrak{c}$ mit *a*, $\mathfrak{a}$ mit *b* und $\mathfrak{b}$ mit *c* zusammen. — [3]) *AE* Abkürzung für Ebene der optischen Axen. — [4]) *r*, *gl*, *gr*, *bl*, *v* — Abkürzungen für Roth, Gelb, Grün, Blau, Violett.

Zweite Gruppe: Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cu.

$NiSiFl_6 . 6H_2O$ . . hexagonal-rhomboëdrisch $a:c$ = 1 : 0,5136, opt. positiv[1])
$CoSiFl_6 . 6H_2O$ . . „ „ „ = 1 : 0,5208 „ „

$MgCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . . . . rhombisch $a:b:c$ = 0,9131 : 1 : 0,3040 $\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
$NiCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . . . . „ „ = 0,9126 : 1 : 0,3431 „
$CoCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . . . . „ „ = 0,9126 : 1 : 0,3431 „

$MgSO_4 . 7H_2O$ . . . . . rhombisch $a:b:c$ = 0,9901 : 1 : 0,5709 $\mathfrak{c}\mathfrak{a}\underset{-}{\mathfrak{b}}$
$NiSO_4 . 7H_2O$ . . . . . „ „ = 0,9815 : 1 : 0,5656 „
$ZnSO_4 . 7H_2O$ . . . . . „ „ = 0,9804 : 1 : 0,5631 „

$K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7420 : 1 : 0,5003 β = 104° 55′ (001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$ = 89° 30′ [2])
$K_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7512 : 1 : 0,5111 β = 104° 16′ „ „ = 86° 16′
$K_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7374 : 1 : 0,4965 β = 105° 3′ „ „ = 84° 34′
$K_2Co(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7327 : 1 : 0,4705 β = 104° 43′ „ „ = 85° 11′
$K_2Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7446 : 1 : 0,5098 β = 105° 27′ „ „ = 85° 17′
$K_2Cu(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7701 : 1 : 0,4932 β = 108° 4′ „ „ = 94° 13′

$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7376 : 1 : 0,4891 β = 107° 6′ (001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$ = 78° 49′
$(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7359 : 1 : 0,4972 β = 107° 2′ „ „ = 81° 34′
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7466 : 1 : 0,4950 β = 106° 48′ „ „ = 82° 55′
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7370 : 1 : 0,5032 β = 107° 4′ „ „ = 79° 2′
$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7392 : 1 : 0,4985 β = 106° 56′ „ „ = 79° 0′
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7375 : 1 : 0,5009 β = 106° 41′ „ „ = 81° 27′
$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7433 : 1 : 0,4838 β = 106° 6′ (001) $\mathfrak{b}\underset{-}{\mathfrak{a}}$ = 2° 33′

$Mg(C_2H_3O_2)_2 . 4H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7128 : 1 : 0,4030 β = 95° 37′ (001) $\mathfrak{b}\underset{-}{\mathfrak{a}}$ = 53° 48′
$Co(C_2H_3O_2)_2 . 4H_2O$, monoklin
$a:b:c$ = 0,7181 : 1 : 0,4024 β = 94° 43′ „ „ = 58° 5′

---

[1]) Positiv nach Angaben der Herren Topsöe und Christiansen, l. c., S. 650 bis 651, während Grailich einen negativen Charakter verzeichnet. — [2]) (001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$ u. dergl. bedeutet den Winkel, welchen die Normale zu {001} (bezw. die durch diese und die Symmetrieaxe gehende Ebene) mit der einen in der Symmetrieebene liegenden Elasticitätsaxe — hier $\mathfrak{c}$ (bezw. mit der durch diese und die Symmetrieaxe gehenden Ebene) einschliesst. Der erste auf das Flächennormalensymbol [hier (001)] folgende Buchstabe (hier $\mathfrak{b}$) bezieht sich auf die Symmetrieaxe und zeigt an, welcher Elasticitätsaxe diese entspricht. Fällt die Ebene der optischen Axen mit der Symmetrieebene zusammen (wie es hier der Fall), so bezieht sich der zweite Buchstabe (hier $\mathfrak{c}$) auf die erste Mittellinie; ist aber diese selbst Symmetrieaxe (d. h. die Ebene der optischen Axen normal zur Symmetrieebene), so betrifft der zweite Buchstabe die zweite Mittellinie. Vergl. Murmann und Rotter, Sitzungsb. Akad. Wien 1859, **34**, 140. Dieser Arbeit sind die hier angeführten Zahlen entlehnt.

Achte Gruppe: K, NH_4.

$(NH_4)_2CuCl_4 . 2H_2O$, tetragonal

$a:c = 1:0{,}7395$, $\omega = 1{,}744$, $\varepsilon = 1{,}724$ [1]), $\frac{\omega}{\varepsilon} = 1{,}0116$

$K_2CuCl_4 . 2H_2O$, tetragonal

$a:c = 1:0{,}7531$, $\omega_D = 1{,}6365$, $\varepsilon_D = 1{,}6148$ [2]), $\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D = 1{,}0134$

Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass „bei vieler Uebereinstimmung dennoch die optische und krystallographische Orientirung nicht durchweg stimmt . . . Aber man kann einen Schritt weiter gehen und bei einzelnen Gruppen Einsicht in den Grund mancher abweichenden Verhältnisse gewinnen". Von Interesse sind die Betrachtungen, welche die Verfasser über die isomorphen Ammonium- und Kaliumsalze anstellen, und welche sie zum Ergebniss führen, dass die optische Orientirung „um so verschiedener ist, je einfacher die Verbindung, d. h. je geringer die Menge der gemeinschaftlichen Bestandtheile und je geringer die Anzahl der gemeinschaftlichen Radicale ist". Sie sagen weiter noch ausdrücklicher: „dass der krystallographischen Isomorphie der Kalium- und Ammonium-Verbindungen keine optische Aehnlichkeit entspricht, dass vielmehr der Grund der optischen Aehnlichkeit der complicirten Verbindungen in der Menge der gemeinschaftlichen Bestandtheile zu suchen ist, welche die Verschiedenartigkeit der Wirkungen von Kalium und Ammonium decken." Ganz ähnlich verhält es sich nach ihren Beobachtungen mit Schwefel und Chrom in den Sulfaten und Chromaten.

Den vollständigsten Vergleich der optischen Eigenschaften isomorpher Körper führten unzweifelhaft die Herren Topsöe und Christiansen (s. Anm. 4 a. S. 135) durch. Ihre wichtige Arbeit, welcher im Vorstehenden bereits manche Angabe zur Ergänzung derjenigen älterer Beobachter entnommen worden ist, enthält eine eingehende Analyse der bekannten und von ihnen selbst durch zahlreiche neue Beobachtungen vermehrten Fälle. Der Inhalt der ganzen, 147 Quartseiten umfassenden und auf 76 Körper ausgedehnten Untersuchung soll hier im Einzelnen nicht wiedergegeben werden. Von den 16 in derselben behandelten isomorphen Gruppen sind mehrere oben bereits besprochen worden. Da aber am Schluss der Arbeit sich viele beachtenswerthe Betrachtungen finden, auf welche hier hinzuweisen zweckmässig erscheint, und deren Verständniss nur an der Hand der Thatsachen möglich ist, so sollen diese letzteren zunächst tabellarisch zusammengestellt werden.

Zur Erklärung der Abkürzungen in der Tabelle sei bemerkt, dass die Rubrik „Molekularvolum" sich als Quotient des specifischen Gewichtes in das Molekulargewicht ergiebt, dass die Refractionsäquivalente nach der Formel von Gladstone und Dale $R = \frac{n-1}{d} \cdot P$, wo n der Brechungscoëfficient, d das specifische Gewicht und P das Molekulargewicht ist, berechnet sind. Da $\frac{P}{d} = M$ (d. h. Molekularvolum) ist, so ist

[1]) de Senarmont, Ann. chim. phys. 1851 [3], 33, 403 ohne Angabe der Farbe. — [2]) Grailich, Preisschrift, Wien 1858, S. 86.

R auch $= (n - 1) M$. Bei den optisch einaxigen Krystallen ergiebt sich der positive bezw. negative Charakter des Körpers daraus, ob $\omega < \varepsilon$ oder $\omega > \varepsilon$ ist. Bei den rhombischen Krystallen bezieht sich die Reihenfolge der Brechungscoëfficienten und Elasticitätsaxen auf diejenige der krystallographischen Axen, wobei die mit der Krystallaxe b zusammenfallende Elasticitätsaxe $= 1$ gesetzt ist. Bei den monoklinen Krystallen sind die Brechungscoëfficienten in der Reihenfolge $\alpha < \beta < \gamma$ angegeben. Sowohl die Grössen der Elasticitätsaxen als auch die des wahren Winkels der optischen Axen ($2V$) beziehen sich auf die Linie D, wenn nicht Gegentheiliges ausdrücklich bemerkt ist.

Reguläre Krystalle.

Zusammensetzung	Brechungs-coëfficienten			Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Refractions-äquivalente		
	C	D	F			C	D	F
KBr	1,5546	1,5593	1,5715	2,681	44,4	24,64	24,85	25,40
KJ	1,6584	1,6666	1,6871	3,051	54,4	35,84	36,29	37,41
NH_4J	1,6938	1,7031	1,7269	2,498	58,1	40,27	40,81	42,20
$(NH_4)_2SiFl_6$	1,3682	1,3696	1,3723	1,970	90	33,14	33,26	33,50
K_2SnCl_6	1,6517	1,6574	1,6717	2,700	151,5	98,73	99,60	101,80
$Ba(NO_3)_2$	1,5665	1,5711	1,5825	3,255	80,2	45,40	45,80	46,70
$Pb(NO_3)_2$	1,7730	1,7820	1,8065	4,521	73,2	56,60	57,26	59,05
$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	1,4773	1,4801	1,4868	1,971	577,7	275,96	277,35	281,22
$K_2Fe_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	1,4783	1,4817	1,4893	1,829	550,0	263,07	264,93	269,12
$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	1,4821	1,4854	1,4934	1,719	560,8	270,42	272,32	276.75

Optisch einaxige

Zusammensetzung	Krystall-system	Axe c ($a = 1$)	Brechungscoëfficienten C	D	F
$CuSiFl_6 . 6H_2O$	hexagon.	0,5895	ω : 1,4074	1,4092	1,4138
			ε 1,4062	1,4080	1,4124
$NiSiFl_6 . 6H_2O$	„	0,5136	ω : 1,3876	1,3910	1,3950
			ε : 1,4036	1,4066	1,4105
$ZnSiFl_6 . 6H_2O$	„	0,5173	ω : 1,3808	1,3824	1,3860
			ε : 1,3938	1,3956	1,3992
$CoSiFl_6 . 6H_2O$	„	0,5208	ω : 1,3817	—	—
			ε : 1,3972	—	—
$MgSiFl_6 . 6H_2O$	„	0,5174	ω : 1,3427	1,3439	1,3473
			ε : 1,3587	1,3602	1,3634
$MnSiFl_6 . 6H_2O$	„	0,5043	ω : 1,3552	1,3570	1,3605
			ε : 1,3721	1,3742	1,3774
$MgSnCl_6 . 6H_2O$	„	0,5083	ω : 1,5715	1,5885	—
			ε 1,583	1,597	—
KH_2PO_4	tetragon.	0,6640	ω : 1,5064	1,5095	1,5154
			ε : 1,4664	1,4684	1,4734
KH_2AsO_4	„	0,6633	ω : 1,5632	1,5674	1,5762
			ε : 1,5146	1,5179	1,5252
$NH_4.H_2PO_4$	„	0,7124	ω : 1,5212	1,5246	1,5314
			ε : 1,4768	1,4792	1,4847
$NH_4.H_2AsO_4$	„	0,7096	ω : 1,5721	1,5766	1,5859
			ε : 1,5186	1,5217	1,5296
$K_2S_2O_6$	hexagon.	0,6466	ω : 1,4532	1,4550	1,4595
			ε : 1,5119	1,5153	1,5239
$Rb_2S_2O_6$	„	0,6307	ω : 1,4559	1,4574	1,4623
			ε : 1,5041	1,5078	1,5167
$CaS_2O_6 . 4H_2O$	hexagon.	1,500	ω : 1,5468	1,5496	1,5573
			—	—	—
$SrS_2O_6 . 4H_2O$	„	1,5024	ω : 1,5266	1,5296	1,5371
			ε 5	1,5252	1,5312
$PbS_2O_6 . 4H_2O$	„	1,4696	ω : 1,6295	1,6351	1,6481
			ε : 1,6492	1,6531	1,6666
$NiSO_4 . 6H_2O$	tetragon.	1,9062	ω : 1,5078	1,5109	1,5173
			ε : 1,4844	1,4873	1,4930
$NiSeO_4 . 6H_2O$	„	1,8364	ω : 1,5357	1,5393	1,5473
			ε : 1,5089	1,5125	1,5196
$ZnSeO_4 . 6H_2O$	„	1,8949	ω : 1,5255	1,5291	1,5367
			ε : 1,5004	1,5039	1,5108

[1]) Ausser den hier zusammengestellten einaxigen Körpern wurden von den bindungen von der Zusammensetzung $\overset{II}{R}\overset{IV}{R}\overset{I}{M}_6 . 6H_2O$ bezw. $\overset{II}{R}\overset{IV}{R}\overset{I}{M}_6 . 12H_2O$ unter- Verbindungen sind:

$MnSnCl_6 . 6H_2O$, $MnPtCl_6 . 6H_2O$, $ZnPtCl_6 . 6H_2O$,
$CoSnCl_6 . 6H_2O$, $CoPtCl_6 . 6H_2O$, $CdPtCl_6 . 6H_2O$,
$NiSnCl_6 . 6H_2O$, $NiPtCl_6 . 6H_2O$,

Krystalle[1]).

$\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D$	Specifisches Gewicht	Molekular-Volum	Refractionsäquivalente C	D	F
1,0009	2,182	143,5	58,50 58,33	58,76 58,60	59,42 59,22
0,9889	2,109	146,4	56,74 59,10	57,26 59,53	57,83 60,10
0,9905	2,104	149,5	56,93 58,87	57,17 59,14	57,71 59,68
0,9889 (C)	2,067	149,4	57,02 59,34	— —	— —
0,9880	1,761	155,6	53,32 55,81	53,51 56,05	54,04 56,54
0,9875	1,858	164,2	58,32 61,10	58,62 61,44	59,20 61,97
0,9925	2,080	222,6	127,22 129,78	131,04 132,90	— —
1,0280	2,350	57,9	29,30 27,00	29,48 27,11	29,83 27,40
1,0325	2,832	63,53	35,78 32,69	36,05 32,90	36,61 33,37
1,0307	1,758	65,4	34,10 31,20	34,31 31,34	34,75 31,70
1,0361	2,249	70,7	40,45 36,66	40,78 36,90	41,42 37,44
0,9602	2,277	104,6	47,40 53,55	47,60 53,80	48,06 54,80
0,9666	—	—	— —	— —	— —
$\omega > \varepsilon$	2,180	124,7	68,20 —	68,54 —	69,50 —
1,0029	2,373	134,7	70,93 70,48	71,34 70,73	72,51 71,55
0,9891	3,245	135,3	85,17 87,84	85,93 88,36	87,69 90,11
1,0159	2,074	126,7	64,34 61,37	64,73 61,74	65,54 62,48
1,0177	2,314	134,1	71,84 68,24	72,32 68,73	73,40 69,70
1,0168	2,325	136,2	71,57 68,16	72,07 68,53	73,27 69,60

Verfassern noch zwei weitere isomorphe Gruppen hexagonal krystallisirender Versucht und sämmtliche dahin gehörenden Glieder als optisch positiv erkannt. Diese

$MnPtCl_6 . 12 H_2O$, $ZnPtBr_6 . 12 H_2O$,
$MgPtCl_6 . 12 H_2O$, $CoPtBr_6 . 12 H_2O$,
$MnPtBr_6 . 12 H_2O$, $NiPtBr_6 . 12 H_2O$.

Optisch zweiaxige, rhombische Krystalle.

Zusammensetzung	Axenverhältniss	Brechungscoëfficienten			Elasticitätsaxen für D	Orientirung	Axenwinkel $2V_D$	Specif. Gew.	Mol.-Vol.	Refractionsäquivalente		
		C	D	F						C	D	F
$Li_2S_2O_6 . 2H_2O$ . . .	0,9657 : 1 : 0,5779	1,5763	1,5788	1,5887						56,02	56,29	57,22
		1,5462	1,5487	1,5548	0,9809 : 1 : 0,9934	c a b +	78^0 16′	2,158	97,3	53,09	53,33	53,93
		1,5565	1,5602	1,5680	für C					54,09	54,45	55,21
$Ag_2S_2O_6 . 2H_2O$ . . .	0,9850 : 1 : 0,5802	1,6601	—	1,6770			$C = 33^0$ 21′			60,14	—	60,76
		1,6272	—	1,6404	0,9802 : 1 : 0,9819	c a b −	$F = 26^0$ 6′	3,605	114,3	57,14	—	58,34
		1,6573	—	1,6748	für C					58,52	—	61,44
K_2SO_4	0,5727 : 1 : 0,7464	1,4928	1,4946	1,4992						32,43	32,54	32,85
		1,4911	1,4932	1,4976	0,9991 : 1 : 0,9968	b a c +	67^0 4′	2,648	65,8	32,31	32,45	32,75
		1,4959	1,4980	1,5029						32,63	32,77	33,06
K_2SeO_4	0,5724 : 1 : 0,7296	1,5373	1,5402	1,5475						39,01	39,22	39,75
		1,5323	1,5353	1,5417	0,9986 : 1 : 0,9937	b a c +	76^0 40′	3,052	72,6	38,65	38,86	39,34
		1,5422	1,5450	1,5523						38,36	39,57	40,10
K_2CrO_4	0,5695 : 1 : 0,7297	1,7131	1,7254	1,7703						51,56	52,45	55,70
		—	—	—	—	b a c −	51^0 40′	2,687	72,3	—	—	—
		—	—	—						—	—	—

Optisch zweiaxige, rhombische Krystalle (Fortsetzung).

Zusammensetzung	Axenverhältniss	Brechungscoëfficienten C	D	F	Elasticitätsaxen für D	Orientirung	Axenwinkel $2V_D$	Specif. Gew.	Mol.-Vol.	Refractionsäquivalente C	D	F
$MnSeO_4 . 2H_2O$ . . .	0,9959 : 1 : 0,8849	$n_c - n_a = 0,0123$			—	$\underline{a}\,c\,b$	$2\ _{oD} = 139^0\ 30'$	2,949	79,5	—	—	—
$CdSeO_4 . 2H_2O$ . . .	0,9753 : 1 : 0,8764	$n_c - n_a = 0,0089$			—	$\underline{a}\,c\,b$	$2H_{oD} = 131^0\ 2'$	3,632	80,2	—	—	—
$NiSO_4 . 7H_2O$	0,9815 : 1 : 0,5656	—	1,4921	1,4981						—	69,73	70,58
		—	1,4669	1,4729	0,9830 : 1 : 0,9852	$c\,\underline{a}\,b$	$41^0\ 56'$	1,982	141,7	—	66,16	67,01
		—	1,4888	1,4949						—	69,26	70,13
$ZnSO_4 . 7H_2O$	0,9804 : 1 : 0,5631	1,4812	1,4836	1,4897						68,82	69,16	70,03
		1,4514	1,4568	1,4620	0,9819 : 1 : 0,9843	$c\,\underline{a}\,b$	$46^0\ 14'$	2,008	143,0	65,00	65,32	66,07
		1,4776	1,4801	1,4860						68,30	68,66	69,40
$MgSO_4 . 7H_2O$ . . .	0,9901 : 1 : 0,5709	1,4583	1,4608	1,4657						66,46	66,87	69,62
		1,4305	1,4325	1,4374	0,9806 : 1 : 0,9843	$c\,\underline{a}\,b$	$51^0\ 25'$	1,694	145,2	62,54	62,80	63,51
		1,4530	1,4554	1,4607						65,78	66,13	66,89
$MgCrO_4 . 7H_2O$ . . .	0,9901 : 1 : 0,5735	1,5633	1,5680	—						88,50	89,23	—
		1,5131	1,5211	—	0,9701 : 1 : 0,9814	$c\,\underline{a}\,b$	$75^0\ 28'$	1,695	157,1	80,61	81,87	—
		1,5415	1,5500	—						85,07	86,41	—

Optisch zweiaxige, monokline Krystalle.

Zusammensetzung	Geometrische Constanten	Brechungs-coëfficienten			Orientirung	$2V_D$	Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Refractions-äquivalente		
		C	*D*	*F*					*C*	*D*	*F*
$MgSeO_4 . 6H_2O$ . . .	1,3853:1:1,6850 $\beta = 98^0 32'$	—	1,4856	—					—	69,34	—
		1,4864	1,4892	1,4965	ab (001) = 35⁰ 36′	28⁰ 12′	1,928	142,8	69,46	69,86	70,90
		—	1,4911	—	−				—	70,13	—
$CoSeO_4 . 6H_2O$ . . .	1,3709:1:1,6815 $\beta = 98^0 14'$	—	—	—					—	—	—
		1,5183	1,5225	—	ab (001) = 42⁰ 56′	7⁰ 13′	2,175	142,6	73,91	74,51	—
		—	—	—	−				—	—	—
$K_2Ni(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7454:1:0,5060 $\beta = 104^0 53'$	—	1,5199	—					—	108,92	—
		1,5207	1,5248	1,5315	(001) bc = 83⁰ 3′	72⁰ 56′	2,539	209,5	109,09	109,94	111,35
		—	1,5339	—	+				—	111,85	—
$K_2Co(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7379:1:0,5056 $\beta = 104^0 10'$	—	1,5135	—					—	108,61	—
		1,5162	1,5195	1,5270	(001) bc = 86⁰ 35′	63⁰ 52′	2,514	211,5	109,18	109,98	111,46
		—	1,5356	—	+				—	113,38	—
$K_2Zn(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7441:1:0,5057 $\beta = 104^0 14'$	—	1,5115	—					—	108,44	—
		1,5148	1,5177	1,5252	(001) bc = 88⁰ 19′	66⁰ 8′	2,538	212,0	109,14	109,75	111,34
		—	1,5327	—	+				—	112,93	—
$K_2Mg(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7447:1:0,5014 $\beta = 104^0 16{,}5'$	—	1,4950	—					—	105,21	—
		1,4942	1,4970	1,5039	(001) bc = 88⁰ 0′	40⁰ 22′	2,336	212,8	105,17	105,76	107,23
		—	1,5120	—	+				—	108,95	—
$K_2Cu(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7489:1:0,5230 $\beta = 103^0 19'$	—	1,5096	—					—	108,19	—
		1,5203	1,5235	1,5320	ab (001) = 2⁰ 26′	88⁰ 12′	2,527	212,3	110,46	111 14	112,94
		—	1,5387	—	−				—	114,37	—
$(NH_4)_2Ni(SeO_4)_2 . 6H_2O$	0,7378:1:0,5042 $\beta = 106^0 19'$	—	1,5291	—					—	116,14	—
		1,5334	1,5372	1,5441	(001) bc = 73⁰ 6′	88⁰ 14′	2,228	219,7	117,08	117,92	119,43
		—	1,5466	—	+				—	119,98	—

Optisch zweiaxige, monokline Krystalle (Fortsetzung).

Zusammensetzung	Axenverhältniss	Brechungs-coëfficienten *C*	Brechungs-coëfficienten *D*	Brechungs-coëfficienten *F*	Orientirung	$2\,V_D$	Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Refractions-äquivalente *C*	Refractions-äquivalente *D*	Refractions-äquivalente *F*
$(NH_4)_2Co(SeO_4)_2.6H_2O$	0,7414:1:0,5037 $\beta = 106^0\,57'$	— 1,5280 —	1,5246 1,5311 1,5396	— 1,5392 —	(001) 𝔟𝔠 = 76⁰ 18′ +	82⁰ 1′	2,212	221,3	— 116,85 —	116,05 117,53 119,41	— 119,33 —
$(NH_4)Mg_2(SeO_4)_2.6H_2O$	0,7414:1:0,4968 $\beta = 106^0\,37'$	— 1,5046 —	1,5056 1,5075 1,5150	— 1,5146 —	(001) 𝔟𝔠 = 72⁰ 53′ +	53⁰ 44′	2,035	223,5	— 112,78 —	113,0 113,43 115,10	— 115,01 —
$(NH_4)_2Zn(SeO_4)_2.6H_2O$	0,7416:1:0,5062 $\beta = 106^0\,11'$	— 1,5259 —	1,5233 1,5292 1,5372	— 1,5366 —	(001) 𝔟𝔠 = 76⁰ 56′ +	81⁰ 22′	2,200	225,5	— 118,43 —	117,85 119,20 120,98	— 120,84 —
$(NH_4)_2Fe(SeO_4)_2.6H_2O$	0,7405:1:0,5012 $\beta = 106^0\,13'$	1,5177 1,5226 1,5339	1,5201 1,5260 1,5356	1,5263 1,5334 1,5436	(001) 𝔟𝔠 = 80⁰ 37′ +	76⁰ 48′	2,160	225,4	116,69 117,80 120,34	117,23 118,56 120,72	118,65 120,23 122,53
$(NH_4)_2Cu(SeO_4)_2.6H_2O$	0,7488:1:0,5126 $\beta = 105^0\,32,5'$	— 1,5371 —	1,5213 1,5355 1,5395	— 1,5437 —	𝔞𝔟 (001) = 3⁰ 12′ —	55⁰ 24′	2,221	222,5	— 118,31 —	115,99 119,15 120,04	— 120,97 —
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2.6H_2O$	0,7376:1:0,4891 $\beta = 107^0\,6'$	1,4698 1,4707 1,4751	1,4717 1,4728 1,4791	1,4774 1,4787 1,4837	(001) 𝔟𝔠 = 78⁰ 49′ +	50⁰ 40′	1,720	209,3	98,33 98,52 99,44	98,73 98,96 100,30	99,92 100,16 101,24
$K_2Mg(SO_4)_2.6H_2O$ . .	0,7420:1:0,5005 $\beta = 104^0\,55'$	1,4582 1,4610 1,4743	1,4602 1,4633 1,4768	1,4649 1,4682 1,4827	(001) 𝔟𝔠 = 89⁰ 30′ +	48⁰ 1′	2,024	198,7	91,05 91,60 94,24	91,44 92,06 94,74	92,38 93,03 95,91
$K_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$ . .	0,7512:1:0,5111 $\beta = 104^0\,16'$	1,4751 1,4806 1,4947	1,4775 1,4832 1,4973	1,4833 1,4890 1,5041	(001) 𝔟𝔠 = 86⁰ 16′ +	67⁰ 18′	2,189	198,4	94,38 95,35 98,15	94,74 95,87 98,67	95,87 97,02 100,01

Wenn die Herren Topsöe und Christiansen auf Grund ihrer Untersuchungen einen sicheren Zusammenhang zwischen krystallographischen und optischen Constanten nicht ableiten wollen, machen sie doch auf einige der angeführten Reihen aufmerksam, in welchen die Uebereinstimmung im optischen Verhalten nicht als zufällig angesehen werden kann. Vergleicht man in der That die Verbindungen $A_2M(XO_4)_2 . 6H_2O$, wo $A = K$ oder NH_4, M die bivalenten Elemente der Magnesiumreihe und $X = S$ oder Se bedeutet (vergl. S. 137, 144 u. 145), so muss die nahe Uebereinstimmung der optischen und geometrischen Eigenschaften all dieser Verbindungen, bis auf diejenigen des entfernter stehenden Kupfers auffallen. Ferner ist bemerkenswerth die Aenderung, welche in Folge des Ersatzes von K durch NH_4 in den Eigenschaften der Salze stattfindet. Man hat nämlich als Durchschnitt für

$K_2M(SO_4)_2 . 6H_2O$ . . .	(001).(100)	$= 74^0 35'$,	Orientirungsw.	$= 84^0 34'$ bis $89^0 30'$
$(NH_4)_2M(SO_4)_2 . 6H_2O$.	„ „	$= 73^0 4'$,	„	$= 79^0 0'$ „ $82^0 55'$
$K_2M(SeO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„ „	$= 75^0 49'$,	„	$= 83^0 3'$ „ $88^0 19'$
$(NH_4)_2M(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	„ „	$= 73^0 48'$,	„	$= 72^0 53'$ „ $76^0 56'$

Die Werthe für die NH_4-Salze sind durchgehend geringer als für die K-Verbindungen, aber ebenso lassen sich bei den Reihen charakteristische Merkmale erkennen, je nach dem Säurebildner.

Auf die optischen Beziehungen der K- und NH_4-Salze haben schon Grailich und Herr von Lang (vergl. S. 138) hingewiesen und der letztere dieser Forscher [1]) hat sie später noch eingehender erörtert, indem er die Salze einiger weiteren einwerthigen Elemente zum Vergleich heranzog. Für die optische Orientirung der nachstehenden geometrisch isomorphen Verbindungen $\overset{I}{R}_2XO_4$ ergab sich ihm folgendes Schema [2]):

	SO_4	SeO_4	TeO_4	CrO_4
K_2	$b a \underset{+}{c}$	$(b a \underset{+}{c})$	$b a \underset{+}{c}$	$b \underset{-}{a} c$
Tl_2	$\underset{+}{c} a b$	$c \underset{-}{a} b$	„	„
Rb_2	$\underset{-}{a} c b$	„	„	„
Cs_2	$c b \underset{-}{a}$	„	„	„
$(NH_4)_2$	$\underset{+}{c} b a$	$c b \underset{-}{a}$	„	$\underset{-}{„}$

Dagegen fand er für die Salze $H\overset{I}{R}C_4H_4O_6$, wo $\overset{I}{R} = K, NH_4$, Rb, Cs, Tl die gleiche Orientirung, und zwar $c \underset{-}{a} b$, und zog aus diesen Thatsachen wiederum den Schluss: „Der Unterschied in dem optischen Verhalten dieser zwei Reihen dürfte wohl damit zusammenhängen, dass bei den weinsauren Salzen ihrem gemeinsamen Bestandtheile $(C_4H_5O_6)$ das Aequivalentgewicht 149 zukommt, während bei den entsprechenden Sulfaten der gemeinsame Antheil nur das Gewicht 96 hat“ [3]). Neben dem merklich abweichenden Verhalten der Kupferverbindungen von dem analogen der Metalle der Magnesiumreihe, welches sich auch bei denjenigen

---

[1]) Sitzungsb. Akad. Wien 1867, 55, Abth. 2, 408. — [2]) Das eingeklammerte Symbol für K_2SeO_4 ist einer späteren Arbeit entnommen. Vergl. die Tabelle S. 142. — [3]) Die Molekularzahlen sind nicht die bei Herrn von Lang angeführten, sondern entsprechen den jetzt angenommenen Formeln.

von der Formel $\overset{II}{R}SiFl_6 . 6\,H_2O$ wiederfindet, stellen die Herren Topsöe und Christiansen ein ebenfalls abweichendes optisches Verhalten der Bleiverbindungen gegenüber den ihnen geometrisch isomorphen des Calciums und Strontiums fest und vermuthen für Beryllium- und Cadmiumsalze Aehnliches. Bezüglich der Refractionsäquivalente kommen sie zum Ergebniss, dass deren Mittelwerthe (d. h. die Mittel aus den zwei bezw. drei Refractionsäquivalenten der doppelbrechenden Körper) „nicht wesentlich von der Krystallform abhängen, sondern einigermaassen mit den Werthen übereinstimmen, welche für Stoffe in Auflösung abgeleitet worden sind". Nimmt man die Differenzen zwischen den Refractionsäquivalenten je zweier isomorphen Verbindungen, deren Unterschied lediglich in dem Ersatz eines Elementes durch ein es isomorph vertretendes besteht, und dividirt sie durch die Anzahl der Atome dieser Elemente, so bekommt man vergleichbare Differenzen, bezogen auf je ein Atom. Die so abgeleiteten Werthe sind für je ein Elementenpaar nahezu dieselben, ohne Unterschied aus welchen zwei isomorphen Verbindungen der betreffenden Elemente man sie auch gewinnen möge. So liefert

(As) — (P) = 6,29 bis 6,87; im Mittel 6,58;
(Se) — (S) = 6,93; 7,45; 6,72; 7,15; 6,88; im Mittel 7,03.

Auf eine andere Beziehung zwischen optischem Verhalten und der chemischen Natur isomorpher Körper machte Herr Ch. Soret[1]) aufmerksam. In der Reihe der Alaune, von denen er 25 auf ihr specifisches Gewicht, ihre Brechungsexponenten für acht Farben des Spectrums, also auch auf ihre Dispersion hin erforschte, zeigte sich eine auffallende Abhängigkeit des Brechungsexponenten von dem Molekulargewicht. Dieselbe äussert sich in einer Wiederholung vollkommen analoger Verhältnisse in jeder der Gruppen mit einem gemeinsamen dreiwerthigen Elemente, also einer Art Periodicität, welche besonders deutlich hervortritt, wenn die Molekulargewichte als Abscissen, die Brechungsexponenten für eine und dieselbe Wellenlänge als Ordinaten aufgetragen werden. Diese Analogieen sind hier sowohl tabellarisch für die Linien D und F, als auch graphisch für die Linie D dargestellt (vergl. Fig. 1, a. f. S.).

Zur Erläuterung der Tabelle sei erwähnt, dass die Brechungsexponenten Mittel aus mehreren Einzelbeobachtungen darstellen. Zur Beurtheilung der Dispersion sind die Differenzen der Brechungsexponenten für die Linien G und a beigefügt. Während die Brechungsexponenten für die Mehrzahl der Glieder in einer und derselben Gruppe (mit demselben dreiwerthigen Element) innerhalb ziemlich enger Grenzen schwanken, weichen die Werthe für das einzige Na-Salz merklich nach unten und für sämmtliche Thallium-Verbindungen recht erheblich nach oben ab. Für die letzteren Salze ist auch die Dispersion, die bei den anderen innerhalb jeder der Reihen nicht sehr variirt, viel bedeutender.

In der Figur ist der für jeden einzelnen Alaun durch sein Molekulargewicht und seinen Brechungsexponenten bestimmte Punkt im Coordinaten-

[1]) Arch. sc. phys. nat. Genève 1884 [3], **12**, 553; 1885, **13**, 5; 1885, **14**, 96; 1888, **20**, 517; 1889, **21**, 89 (Ch. Soret und L. Duparc). Vergl. auch Compt. rend. 1884, **99**, 867 und 1885, **101**, 156, ferner die Besprechung von Herrn Gladstone, Phil. Mag. 1885 [5], **20**, 162.

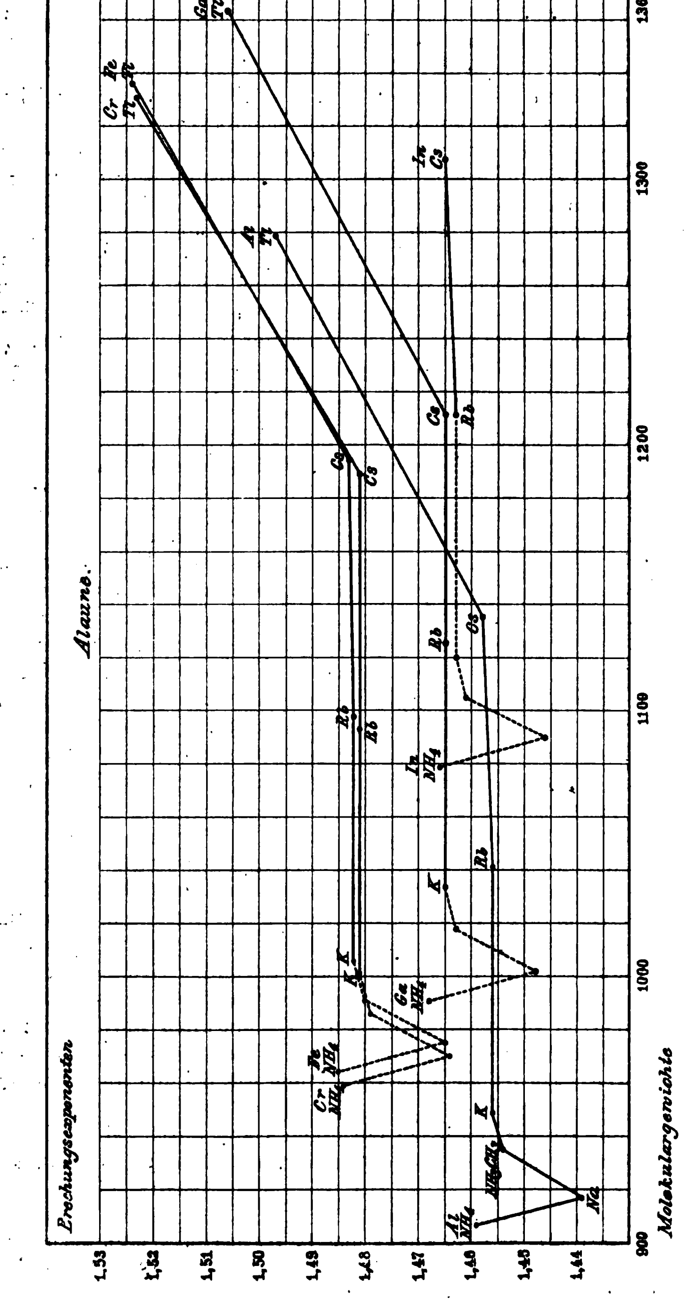

Alaune.
Brechungsexponenten
Molekulargewichte
1,53
1,52
1,51
1,50
1,49
1,48
1,47
1,46
1,45
1,44
900
1000
1100
1200
1300
1364

Fig. 1.

system eingetragen und entweder mit einer ausgezogenen oder punktirten Geraden mit dem benachbarten Punkte in derselben Reihe eines dreiwerthigen Elementes verbunden, je nachdem, ob diese Punkte der Beobachtung entsprechen oder hypothetisch sind. Im ersteren Falle sind diese Punkte mit dem chemischen Symbol des einwerthigen Elementes bezw. des einwerthigen Radicals überschrieben. Die Geraden haben vor den willkürlichen Curven von Herrn Soret (Arch. sc. phys. nat. 1884 [3], 12, Taf. III) den Vorzug, dass sie theoretisch die Richtungen darstellen, die sich aus den Molekulargewichten und Brechungsexponenten der intermediären isomorphen Mischungen ergeben würden. (Vergl. hierüber weiter unter „Physikalische Eigenschaften isomorpher Mischungen".) Anfangs- und Endpunkt der die Verhältnisse einer Gruppe mit einem gemeinsamen dreiwerthigen Element darstellenden Curve sind mit dem Symbol dieses Elementes versehen.

Substanz	Mol.-Gew.	Brechungsexponenten		Dispersion
		D	F	$G-a$
$Am_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	906,8	1,45939	1,46481	0,01414
Na_2 „ „	916,8	1,43884	1,44412	0,01412
$(NH_3CH_3)_2$ „ „	934,8	1,45410	1,45941	0,01350
K_2 „ „	949,0	1,45631	1,46174	0,01389
Rb_2 „ „	1041,2	1,45660	1,46192	0,01386
Cs_2 „ „	1136,8	1,45856	1,46386	0,01384
Tl_2 „ „	1278,8	1,49748	1,50463	0,01850
$Am_2In_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	1078,8	1,46636	1,47234	0,01557
Rb_2 „ „	1212,2	1,46381	1,46955	0,01460
Cs_2 „ „	1308,8	1,46522	1,47105	0,01471
$Am_2Ga_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	991,8	1,46835	1,47412	0,01474
K_2 „ „	1034,0	1,46528	1,47093	0,01430
Rb_2 „ „	1126,2	1,46579	1,47126	0,01429
Cs_2 „ „	1221,8	1,46495	1,47034	0,01434
Tl_2 „ „	1363,8	1,50665	1,51387	0,01895
$Am_2Cr_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	958,6	1,48418	1,49040	0,01683
K_2 „ „	1000,8	1,48137	1,48753	0,01667
Rb_2 „ „	1093,6	1,48151	1,48775	0,01663
Cs_2 „ „	1188,6	1,48100	1,48723	0,01653
Tl_2 „ „	1330,6	1,52280	1,53082	0,02216
$Am_2Fe_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	964,0	1,48482	1,49286	0,02053
K_2 „ „	1006,2	1,48169	1,48939	0,02066
Rb_2 „ „	1098,4	1,48234	1,49003	0,02000
Cs_2 „ „	1194,0	1,48378	1,49136	0,02013
Tl_2 „ „	1336,0	1,52365	1,53284	0,02433

Vergleicht man die Brechungsexponenten (für die Linie D) der Alaune jeder der Reihen mit dem des zugehörigen Ammonium-Alauns, so ergeben sich Differenzen, welche bei den beststudirten Gliedern eine ziemlich befriedigende Constanz aufweisen.

	Al	In	Ga	Cr	Fe
Am — K	0,00308	—	0,00307	0,00281	0,00313
Am — Rb	0,00279	0,00255	0,00256	0,00267	0,00248
Am — Cs	0,00083	0,00114	0,00340	0,00308	0,00104
Am — Tl	— 0,03809	—	— 0,03830	— 0,03862	— 0,03883

Die grössten Unterschiede zeigen unter sich die auf Cs bezüglichen Werthe, während die Differenzen Am — Tl zwar von den anderen stark abweichen, unter sich aber recht gut stimmen.

Im Anschluss an die eben besprochene Arbeit hat Herr F. L. Perrot[1]) eine ähnliche Untersuchung veröffentlicht. Sie betrifft die Refraction und Dispersion bei einigen Doppelsalzen aus der Reihe $\overset{I}{R}_2 Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$ und giebt, da diese Körper monoklin krystallisiren, die drei Hauptbrechungsexponenten und zwar für die Linien *a*, *B*, *C*, *D*, *b*, *F* und *G*. Die Resultate sind wichtig genug, um auch hier ihren Hauptzügen nach wiedergegeben zu werden.

Substanz	Mol.-Gew.	Brechungsexponenten		Dispersion $G - a$	Doppelbrechung $(\gamma - \alpha)_D$
		D	*G*		
K-Salz	443	1,47749	1,48675	0,01325	0,01918
		1,48360	1,49365	0,01426	
		1,49667	1,50728	0,01524	
Rb-Salz	535	1,48326	1,49191	0,01241	0,01429
		1,48822	1,49930	0,01484	
		1,49755	1,50772	—	
Am-Salz	401	1,48897	1,49874	0,01337	0,01061
		1,49342	1,50411	0,01526	
		1,49958	1,51035	0,01467	
Cs-Salz	631	1,50203	1,51263	0,01418	0,00749
		1,50495	1,51487	0,01409	
		1,50954	1,52031	0,01514	
Tl-Salz	773	1,59341	1,6125	0,0260	0,02370
		1,60941	1,62040 (F)	—	
		1,61711	1,62909 (F)	—	

[1]) Arch. sc. phys. nat. 1891 [3], 25, 26 ff. und Compt. rend. 1890, 111, 967.

Aus vorstehenden Zahlen ist ersichtlich:

1. dass mit zunehmender Brechbarkeit eine Abnahme der Doppelbrechung stattfindet; als Ausnahme verhält sich das Thalliumsalz;
2. dass Molekulargewicht und Brechbarkeit gleichsinnig wachsen; Ausnahme — Ammoniumsalz.

Die letzten Beziehungen graphisch dargestellt geben ein Bild, welches demjenigen bei den Alaunen sehr ähnlich ist, wo ja auch die Am-Verbindungen einen höheren Brechungsexponenten aufweisen, als die K-Salze, und wo die Tl-Verbindungen so sehr durch Grösse der Brechungsexponenten wie der Molekulargewichte von allen übrigen abweichen. Die drei Curven, welche die drei Brechungsexponenten der hier angeführten Zn-Salze liefern, sind einander sehr ähnlich und bilden, wie die der Alaune, einen Knick vom Am- gegen das K-Salz nach unten.

Bekanntlich sind die optischen Eigenschaften der Krystalle mit der Temperatur veränderlich. Dieses Verhalten ist bei vielen Substanzen, jedoch verhältnissmässig bei wenigen isomorphen studirt worden. Namentlich ist es zweckmässig, die Aenderung der Brechbarkeit und der Doppelbrechung oder auch der Grösse des Winkels der optischen Axen zu beobachten. Die Aenderung der Brechungscoëfficienten mit der Temperatur ist bisher an einer einzigen, aus drei Gliedern bestehenden Gruppe isomorpher Minerale, $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $PbSO_4$, untersucht worden [1]), während uns über die Aenderung der Grösse des Axenwinkels namentlich die Forschungen des Herrn Des Cloizeaux [2]) wichtige Aufklärungen gaben.

Die Untersuchung der drei eben erwähnten Sulfate, welche ausser ihrer übereinstimmenden Form noch analoge Spaltbarkeit nach {001} und {110} und dieselbe optische Orientirung $\underset{+}{\mathfrak{abc}}$ besitzen, zeigen bei steigender Temperatur — die Beobachtungen wurden für das Intervall 20 bis 200° C. angestellt — eine fortwährende, aber nicht proportionale Abnahme aller drei Brechungscoëfficienten, wobei sie in allen drei Mineralen für den grössten, γ, am stärksten, für den mittleren, β, am geringsten ist, so dass die Differenz $(\gamma - \beta)$ abnimmt, dagegen $(\beta - \alpha)$ wächst. Hiermit hört auch das gleiche Verhalten auf, denn während bei $PbSO_4$ mit steigender Temperatur sich eine deutliche Zunahme der Dispersion, in Folge der stärkeren Abnahme der Brechbarkeit der rothen als der violetten Strahlen, wahrnehmen lässt, ist dies bei den anderen zwei Verbindungen nicht durchgängig nachweisbar, ja bei dem kleinsten Brechungscoëfficienten von $SrSO_4$ genau das entgegengesetzte Verhalten beobachtet worden [3]). Ferner stimmen die drei Minerale überein in der Zunahme

---

[1]) Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 165. — [2]) Nouv. rech. s. les propr. opt. des cristaux. Mém. prés. par divers savants à l'Acad. des sc. 1867, 18, 512 bis 732. — [3]) Herr Liebisch, welcher auf S. 540 seiner „Physikalischen Krystallographie", Leipzig 1891 die Ergebnisse meiner Arbeit wiedergiebt, bemerkt dazu: „Die Angaben über unregelmässige Aenderungen der Dispersion scheinen auf Beobachtungsfehlern zu beruhen." Mir geht für diesen, ohne Begründung vorgebrachten Vorwurf das Verständniss ab. Ich ging nicht von dem Vorsatze aus auf Grund weniger Beobachtungen Gesetze abzuleiten, sondern Thatsachen zu verzeichnen, und glaube, dass man sich nicht vorsichtiger ausdrücken kann, als l. c. S. 190 geschehen ist. Meine Beobachtungen am Anglesit stehen allerdings im Widerspruch mit denjenigen des Herrn G. Müller, welcher in seiner

sowohl des scheinbaren als auch des wahren Winkels der optischen Axen mit steigender Temperatur. Es ist:

	$BaSO_4$	$SrSO_4$	$PbSO_4$
$2V_D$ bei $t = 20^0$ C. . .	37° 28′	51° 12′	75° 24′
„ „ $t = 200^0$ C. . .	44° 18′	58° 35′	89° 17′

Bei den isomorphen Mineralen $\overset{\text{II}}{R}CO_3$ (R = Ca, Sr, Ba, Pb) fand Herr Des Cloizeaux nicht durchweg übereinstimmende Orientirung und Dispersion der Axen: in drei Fällen Abnahme des Winkels der optischen Axen mit steigender Temperatur, im vierten hingegen Zunahme. $2E_\varrho$ bedeutet: scheinbarer Winkel der optischen Axen in Luft für rothes Licht.

	$CaCO_3$		$SrCO_3$		$BaCO_3$		$PbCO_3$	
Orientirung . . .	$\mathfrak{b}\mathfrak{c}\underline{\mathfrak{a}}$		$\mathfrak{b}\mathfrak{c}\underline{\mathfrak{a}}$		$\mathfrak{c}\mathfrak{b}\underline{\mathfrak{a}}$		$\mathfrak{c}\underline{\mathfrak{b}}\mathfrak{a}$	
Dispersion	$\varrho < v$		$\varrho < v$		$\varrho > v$		$\varrho > v$	
	t^0 C.	$2E_\varrho$	t^0 C.	$2E_\varrho$	t^0 C.	$2E_\varrho$	t^0 C.	$2E_\varrho$
	6,6°	30° 40′	21,5°	11° 45′	17,0°	26° 30′	12,0°	18° 22′
	95,5°	30° 24′	95,5°	11° 32′	95,5°	26° 30′	95,5°	22° 2′
	121,0°	30° 10′	121,0°	11° 22′	121,0°	26° 24′		
	170,8°	29° 59′						

Die über die **thermischen** Eigenschaften der krystallisirten Körper, d. h. ihre Wärmeleitung und Ausdehnung durch die Wärme vorliegenden Beobachtungen sind, bis auf die von Herrn von Lang [1]) veröffentlichten, ohne Berücksichtigung der Isomorphie angestellt worden. Es lassen sich indessen doch einige Beziehungen ableiten. Herr Ed. Jannettaz [2]) hat

sorgfältigen Arbeit „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Brechung des Lichtes in einigen Glassorten, im Kalkspath und Bergkrystall“ (Publ. d. Astrophys. Observat. zu Potsdam 1885, **4**, 151) Zunahme der Dispersion nur bei Zunahme der Brechungsexponenten (Glas und vielleicht Kalkspath), hingegen nicht sichere aber anscheinende Abnahme der Dispersion mit einer solchen bei den Brechungsexponenten (Quarz) ermittelte. Man darf aber nicht übersehen, dass der letztgenannte Forscher seine Beobachtungen nur innerhalb des kleinen Temperaturintervalles von 14° C. (von 12 bis 26°) angestellt hat, und nicht vergessen, dass die Zahl der nach dieser Richtung hin untersuchten krystallisirten Körper ausserordentlich gering ist. — In einer beachtenswerthen und sehr sorgfältigen Arbeit über die Aenderung der optischen Eigenschaften der Krystalle mit der Temperatur hat Herr A. Offret (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 405 bis 697) nur bei zwei Substanzen, dem Baryt und dem Aragonit eine Abnahme der Brechungsexponenten mit steigender Temperatur beobachtet; in acht anderen Fällen (Beryll, Phenakit, Calcit, Cordierit, Topas von Minas Geraes und Schneckenstein, Sanidin und Oligoklas) hingegen „anomale“ Zunahme festgestellt. Die Dispersion nahm in allen Fällen mit steigender Temperatur zu. — [1]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1866, **54**, Abth. 2, 163, namentlich aber 166 u. 175. — [2]) Ann. chim. phys. 1873 [4], **29**, 5 bis 82; vorher Compt. rend. 1872, **75**, 1501. Bull. soc. géol. de France 1877 [3], **5**, 410.

eine ansehnliche Anzahl verschiedener Minerale auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit untersucht und dabei erkannt, dass die auf Krystallebenen entstehenden isothermischen Curven, welche bekanntlich bei doppelbrechenden Krystallen stets Ellipsen sind und demnach eine Maximum- und eine Minimumaxe besitzen, eine Beziehung zu den Cohäsionsverhältnissen der Krystalle zeigen. Mit Ausnahme von drei Körpern (Calcit, Beryll und Orthoklas) fand er stets das Maximum der Wärmeleitung mit der Spur der Spaltungsebene zusammenfallend, während das zu dieser Ebene senkrecht stehende Cohäsionsminimum zugleich Richtung des Minimums der Wärmeleitung darstellt. Besitzt ein Krystall mehr als eine Spaltrichtung und schneiden sich diese schiefwinkelig, so entspricht die Halbirende des spitzen Winkels dem Maximum der Leitungsfähigkeit. „Les clivages les plus faciles ou leurs résultantes sont parallèles aux axes les plus grands de conductibilité thérmique, et inversement, même dans les cas de trois clivages“ (l. c. p. 71)[1]. Die drei erwähnten Ausnahmen verhalten sich aber auch in Bezug auf ihre Ausdehnung durch die Wärme allen übrigen Körpern entgegengesetzt, indem sie bei steigender Temperatur mindestens in einer Richtung eine negative Ausdehnung erleiden, d. h. sich zusammenziehen. Unter den isomorphen Körpern müssen danach diejenigen eine analoge Leitungsfähigkeit aufweisen, welche gleiche Spaltbarkeit besitzen, bezw. deren Cohäsionsminima nicht nur entsprechende Lagen einnehmen, sondern auch (im Falle mehrerer ungleichwerthiger Spaltbarkeiten) ihrer Qualität nach analog sind.

Drückt man die Leitungsfähigkeit durch das Grössenverhältniss der Halbaxen der in den Hauptschnitten gelegenen thermischen Ellipsen aus, setzt bei den optisch-einaxigen Krystallen die Leitungsfähigkeit in der Richtung der Axe der Isotropie = 1 und bezeichnet nach Herrn v. Lang's Vorgang, analog wie bei der Wellenfläche des ausserordentlichen Strahles, diejenigen Körper als thermisch positiv ($\underset{+}{\tau}$), bei denen das Wärmeleitungsellipsoïd verlängert, und als thermisch negativ ($\underset{-}{\tau}$) diejenigen, bei denen es abgeplattet ist, bezieht man endlich bei optisch-zweiaxigen Krystallen des rhombischen Systems die Grösse der thermischen Ellipsenhalbaxen auf die der krystallographischen Axe *c* parallele Richtung als Einheit, so lassen sich die wenigen vorhandenen Beobachtungen über die Wärmeleitung bei isomorphen Körpern wie folgt zusammenstellen:

[1]) Zu diesem Satze des Herrn Jannettaz bemerkt Herr Liebisch (Physik. Krystallogr. 1891, S. 148, Anm.): „Dem von Jannettaz aufgestellten Theorem über den Zusammenhang von Wärmeleitung und Spaltbarkeit in Krystallen widerspricht vor Allem die Thatsache, dass die Wärmeleitungsfähigkeit andere Symmetrieeigenschaften besitzt als die Cohäsionseigenschaften.“ Letzteres ist gewiss richtig, aber darum braucht der Zusammenhang noch nicht kurzweg geleugnet zu werden, wenn es auch für denselben vorläufig an einer Erklärung fehlt. Denn auch Herrn Jannettaz' Folgerungen ergeben sich aus Thatsachen. Als Gegenstück dafür könnte der Zusammenhang der geometrischen und optischen Eigenschaften der Krystalle angeführt werden, welchen Niemand bestreiten kann, obwohl Jedermann weiss, dass diese zwei Klassen von Eigenschaften Symmetrieverhältnissen verschiedenen Grades folgen. Vergl. auch Jannettaz, Bull. soc. minér. de Fr. 1879, **2**, 104 und Compt. rend. 1892, **114**, 1352.

Name und Zusammensetzung	Krystall-System	Spaltbarkeit	Verhältniss der therm. Axen	Opt. Char.
TiO_2, Rutil	tetragonal	(110), (100)	0,8 $\underset{+}{\tau}$	+
SnO_2, Kassiterit . . .	„	(110), (100)	0,79 $\underset{+}{\tau}$	+
$(Zr, Si)O_2$ Zirkon	„	(100)	0,9 $\underset{+}{\tau}$	+
KH_2PO_4	tetragonal	—	1,20 $\underset{-}{\tau}$	—
$NH_4 . H_2PO_4$	„	—	1,14 $\underset{-}{\tau}$	—
KH_2AsO_4	„	—	1,14 $\underset{-}{\tau}$	—
$NH_4 . H_2AsO_4$	„	—	1,19 $\underset{-}{\tau}$	—
Fe_2O_3, Hämatit	hexagonal	(0001), (10$\bar{1}$1)	1,1 $\underset{-}{\tau}$	?
Al_2O_3, Korund	„	(10$\bar{1}$1), (0001)	0,9 $\underset{+}{\tau}$	+
$CaCO_3$, Calcit . . .	hexagonal	(10$\bar{1}$1)	0,913 $\underset{+}{\tau}$	—
$CaMg(CO_3)_2$, Dolomit . .	„	(10$\bar{1}$1)	1,05 $\underset{-}{\tau}$	—
$MgCO_3$, Magnesit . .	„	(10$\bar{1}$1)	1,07 $\underset{-}{\tau}$	—
$FeMg(CO_3)_2$, Mesitin . .	„	(10$\bar{1}$1)	1,06 $\underset{-}{\tau}$	—
$FeCO_3$, Siderit . . .	„	(10$\bar{1}$1)	1,09 $\underset{-}{\tau}$	—
K_4CdCl_6	hexagonal	(10$\bar{1}$1)	0,94 $\underset{+}{\tau}$	+
$(NH_4)_4CdCl_6$	„	?	? $\underset{+}{\tau}$	+
$CaS_2O_6 . 4H_2O$	hexagonal	—	— $\underset{+}{\tau}$	—
$PbS_2O_6 . 4H_2O$	„	—	— $\underset{-}{\tau}$	+
$Ca_5(Fl, Cl)(PO_4)_3$, Apatit . .	hexagonal	(10$\bar{1}$0)	0,963 $\underset{+}{\tau}$	—
$Pb_5Cl(PO_4)_3$, Pyromorphit .	„	(10$\bar{1}$0)	0,973 $\underset{+}{\tau}$	—
$BaSO_4$, Baryt	rhombisch	(001), (110), (010)	1,064 : 1,026 : 1	
$SrSO_4$, Cölestin	„	(001), (110)	1,037 : 1,083 : 1	
$PbSO_4$, Anglesit	„	(001), (110)	1,12 : 1,14 : 1	

Beim Vergleich der isomorphen Körper hinsichtlich ihrer Ausdehnung durch die Wärme fehlt es an einem geeigneten Maassstabe. Die Ausdehnungscoëfficienten sind so kleine Grössen, dass es schwer fällt, die Höhe der für isomorphe Körper noch zulässigen Unterschiede festzustellen. Bei Körpern, welche nach verschiedenen Richtungen eine verschiedene Ausdehnbarkeit zeigen, kann wenigstens der relative Werth derselben in den einander entsprechenden Richtungen der zu vergleichenden Körper in Betracht gezogen und danach ein ähnliches oder abweichendes Verhalten derselben beurtheilt werden. Die meisten und unzweifelhaft genauesten Bestimmungen der Ausdehnungscoëfficienten verdanken wir

Herrn Fizeau[1]). Ausserdem hat auch Fr. Pfaff eine Reihe von Beobachtungen ausgeführt[2]). Letzterer Forscher ist zum Ergebniss gelangt, dass „isomorphe Körper sich nicht gleich ausdehnen" und erinnerte an die Thatsache, dass sie sich „manchmal auch optisch ungleich zeigen". Im Nachstehenden sind die Beobachtungen beider Forscher, sofern sie isomorphe Verbindungen betreffen, zusammengestellt. Die Zahlen des Herrn Fizeau (Tabelle I) geben die linearen Ausdehnungscoëfficienten bezw. Zunahme der Längeneinheit für 1° C. bei der mittleren Temperatur von 40° (Rubrik $\alpha_{\theta = 40^0}$), und die Variation des Coëfficienten bei Zunahme der mittleren Temperatur um 1° C. $\left(\text{Rubrik } \frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}\right)$. Mit α_a und α_c sind die Ausdehnungscoëfficienten senkrecht und parallel der Hauptaxe bei optisch einaxigen (hexagonalen und tetragonalen), mit α_a, α_b und α_c die auf die entsprechenden drei Axenrichtungen bezogenen bei rhombischen Krystallen bezeichnet. In der Tabelle nach Fr. Pfaff (Tabelle II) sind die Ausdehnungscoëfficienten für das Temperaturintervall 0° bis 100° angegeben und eingeklammert die entsprechenden, aus den Zahlen des Herrn Fizeau nach der Formel $A = (t' - t)\,\alpha_{\theta = 40^0} + 10\,\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}$ berechneten Werthe beigefügt. Die meist unvollkommene Uebereinstimmung der Zahlen dürfte auf die Verschiedenheit der beiden angewandten Methoden, von denen diejenige des Herrn Fizeau unzweifelhaft die feinere ist, zurückzuführen sein[3]).

---

[1]) Man findet die darauf bezüglichen Zahlen in dem jährlich erscheinenden „Annuaire publié par le bureau des longitudes", so z. B. für 1890 auf p. 552 bis 556. — [2]) Pogg. Ann. 1859, **107**, 148 bis 154. — [3]) In dem „Handwörterb. f. Chem., herausgegeben von A. Ladenburg", hat Herr Eilh. Wiedemann im Artikel „Isomorphie" (l. c. 1887, **5**, 385 bis 405) auch diese Verhältnisse besprochen (S. 390), jedoch aus mir unbekannten Gründen den Bestimmungen Pfaff's den Vorzug gegeben. Bei einaxigen Krystallen nennt er „α_a und α_b die Ausdehnungscoëfficienten parallel der Haupt- und Nebenaxe" vertauscht aber deren Werthe. Beim Kalkspath giebt er die negative Ausdehnung senkrecht zur Hauptaxe nicht an, obwohl man zur Erwartung berechtigt wäre, dass eine so wichtige Thatsache, zumal sie Mitscherlich zum Entdecker hat, gerade Herrn Eilh. Wiedemann nicht unbekannt bleiben würde. Herr A. Fock (Einl. i. d. chem. Krystallographie 1888, S. 67) ignorirt auch die Zahlen des Herrn Fizeau, verfällt in dieselben Fehler wie Herr Wiedemann, missversteht noch dazu die neue leidige Manier, Decimalbrüche zu schreiben (z. B. $0{,}0_3540$ für $0{,}000540$) und giebt daher überall die Zahlen zehnmal zu klein an, abgesehen davon, dass dieselben noch durch Druckfehler entstellt sind. Was haben Zahlen in solchem Falle für einen Zweck? Höchstens können sie Unerfahrene irreführen.

Tabelle I.

Reguläre Krystalle.

Name und Zusammensetzung	$\alpha_{\theta=40^0}$	$\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\theta}$
As_2O_3, Arsenit	0,00004126	6,79
Sb_2O_3, Senarmontit	0,00001963	0,57
$FeFe_2O_4$, Magnetit	0,00000846	2,89
$(Fe, Mn, Zn)Fe_2O_4$, Franklinit	0,00000806	0,94
$MgAl_2O_4$, Spinell	0,00000593	1,95
$(Mg, Fe)(Al, Fe)_2O_4$, Pleonast	0,00000603	1,97
$(Zn, Fe)(Al, Fe)_2O_4$, Gahnit	0,00000595	1,83
FeS_2, Pyrit	0,00000913	1,78
$CoAsS$, Kobaltin	0,00000919	1,70
$CoAs_2$, Smaltin	0,00000919	1,64
MnS_2, Hauerit	0,00001111	8,89
$NaCl$, Halit	0,00004039	4,49
KCl, Sylvin	0,00003803	5,15
NH_4Cl, Salmiak	0,00006255	29,75
KBr	0,00004201	9,78
KJ	0,00004265	16,76
$AgCl$	0,00003294	12,23

Tetragonale und hexagonale Krystalle.

Name u. Zusammensetzung	$\alpha_{\theta=40}$ α_a	$\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\theta}$	$\alpha_{\theta=40}$ α_c	$\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\theta}$
SnO_2, Kassiterit	0,00000321	0,76	0,00000392	1,19
TiO_2, Rutil	0,00000714	1,10	0,00000919	2,25
$(Zr, Si)O_2$, Zirkon	0,00000233	1,91	0,00000443	1,41
Bi, Wismuth	0,00001208	3,11	0,00001621	2,09
Sb, Antimon	0,00000882	1,34	0,00001692	— 0,94
Al_2O_3, Korund	0,00000543	2,25	0,00000619	2,05
Fe_2O_3, Hämatit	0,00000836	2,62	0,00000829	1,19
$MgCO_3$, Magnesit	0,00000599	2,43	0,00002130	3,39
$(Fe, Mg)CO_3$, „Sideroplesit"	0,00000605	1,73	0,00001918	2,55
$MgCa(CO_3)_2$, Dolomit	0,00000415	1,93	0,00002060	3,68
$CaCO_3$, Calcit	— 0,00000540	0,87	0,00002621	1,60

Tabelle II.

Tetragonale und hexagonale Krystalle.

Name u. Zusammensetzung	Lineare Ausdehnung 0° bis 100° C.		
	α_a	α_c	
SnO_2, Kassiterit	0,0004526	0,0004860	
	(0,0003286)	(0,0004039)	
$(Zr, Si)O_2$, Zirkon	0,0011054	0,0006264	
	(0,0002521)	(0,0004571)	
$CaCO_3$, Calcit	— 0,0003105	0,0026261	
	(— 0,0005313)	(0,0026370)	
$FeCO_3$, Siderit	0,0005388	0,0016133	

Rhombische Krystalle.

	α_a	α_b	α_c
$BaSO_4$, Baryt	0,0014311	0,0022519	0,0014904
$SrSO_4$, Cölestin	0,0019205	0,0018513	0,0014903

Wie man sieht, differiren die Ausdehnungscoëfficienten mancher isomorphen Körper, z. B. As_2O_3 und Sb_2O_3, sehr erheblich von einander. Bei anderen verhalten sich deren Werthe umgekehrt, z. B. für Korund ist $\alpha_a < \alpha_c$, für Hämatit $\alpha_a > \alpha_c$, für Baryt gilt das Schema: $\alpha_b > \alpha_c > \alpha_a$, während für den ihm isomorphen Cölestin $\alpha_a > \alpha_b > \alpha_c$. Für Zirkon stehen die Beobachtungen mit einander im Widerspruch: Herr Fizeau giebt $\alpha_a < \alpha_c$, Pfaff dagegen $\alpha_a > \alpha_c$. Die negative Ausdehnung des Calcits in den Richtungen normal zur Hauptaxe ist eine zu bekannte Thatsache, um besonders betont zu werden; hervorzuheben ist es aber, dass dieses Mineral in dieser Beziehung von den mit ihm isomorphen abweicht, was auch hinsichtlich der Wärmeleitungsfähigkeit gezeigt worden ist. Aus dem Gesagten folgt, dass, wenn zwei Körper bei einer gewissen Temperatur isomorph sind und ihre Ausdehnung eine gleichsinnige ist, ihre Isomorphie sich gleich oder nahezu gleich bleiben wird, dass umgekehrt, wenn die Ausdehnung einen entgegengesetzten Charakter hat, auch die geometrischen Eigenschaften sich von einander entfernen werden, allerdings niemals erheblich, da ja die Ausdehnungscoëfficienten durchgängig nur recht geringe Höhe erreichen.

Die magnetischen Eigenschaften der Krystalle, welche Faraday[1]), Plücker und Beer[2]), die Herren Knoblauch und Tyndall[3]), Grai-

[1]) Pogg. Ann. 1846, **69**, 289. — [2]) Pogg. Ann. 1847, **72**, 315 und 343; 1849, **78**, 421; 1850, **81**, 115; 1851, **82**, 42; 1852, **86**, 1. — [3]) Pogg. Ann. 1850, **79**, 233; 1850, **81**, 481.

lich und Herr V. von Lang[1]) studirt haben, sind nur von den letztgenannten beiden Forschern in Beziehung zur Isomorphie gebracht worden. Es zeigte sich eine Analogie der magnetischen Orientirung bei den Gliedern einer und derselben isomorphen Reihe, wiewohl nicht selten sich die eine Substanz paramagnetisch, die andere diamagnetisch verhält, was, allem Anscheine nach, von der Natur der sich an der Zusammensetzung betheiligenden Elemente abhängt. So stellten die Herren Knoblauch und Tyndall fest, dass, wenn ein in reinem Zustande diamagnetischer Calcit isomorphe Beimengungen von Eisen- oder Mangancarbonat enthält, sich eine Abnahme seines Diamagnetismus bemerkbar macht und er endlich, beim Vorherrschen dieser Metalle in der Mischung, paramagnetisch wird: „So wird diejenige Linie, welche in einem diamagnetischen Krystalle zwischen den Polen (des Elektromagneten) die äquatoriale Lage annimmt, mit desto grösserer Kraft in die axiale Stellung gedreht, je mehr die diamagnetischen Bestandtheile des Krystalls durch isomorphe magnetische ersetzt werden“[2]). Grailich und Herr von Lang fanden, wie die eben genannten Autoren, dass zwischen den optischen und magnetischen Verhältnissen der Krystalle eine constante Beziehung nicht besteht, dagegen wohl eine solche zwischen den letzteren und den Cohäsionsverhältnissen: „so finden wir in Krystallen mit ausgezeichneter pinakoïdaler Spaltbarkeit überall die Normale auf die Spaltungsrichtung als die Richtung der kräftigsten magnetischen Action“[3]). Betrachten wir die wenigen, in dieser Beziehung untersuchten isomorphen Reihen, so ergiebt sich in ihnen eine deutliche Uebereinstimmung. Grailich und Herr von Lang haben als Ausdruck für die magnetische Orientirung ein ähnliches Schema angewendet wie für die optische. Sie bezeichnen die grösste, mittlere und kleinste magnetische Wirkung mit $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, so dass für optisch einaxige Krystalle $\mathfrak{a} > \mathfrak{c}$, für rhombische $\mathfrak{a} > \mathfrak{b} > \mathfrak{c}$ ist, und wenden diese Zeichen in der Reihenfolge der krystallographischen Axen a und c, bezw. a, b und c an. Es ist ausserdem noch nöthig, die paramagnetische oder diamagnetische Natur der Substanz selbst zum Ausdruck zu bringen, was durch ein π bezw. δ vor der Klammer erreicht werden kann. Es ist z. B. $\pi(\mathfrak{bca})$ das Schema für einen paramagnetischen Krystall, in dessen krystallographischer Richtung c die grösste magnetische Wirkung zu Stande kommt, so dass diese Richtung eine axiale Lage annimmt. Ebenso wäre durch das Symbol $\delta(\mathfrak{abc})$ ausgedrückt, dass die grösste Wirkung parallel der krystallographischen Axe a stattfindet, welche, da der Körper diamagnetisch ist, sich äquatorial richtet.

---

[1]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1858, **32**, 43; **33**, 439. — [2]) Pogg. Ann. 1850, **81**, 490. — [3]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1858, **33**, 440.

Hexagonale Krystalle.

Zusammensetzung und Name	Axenverhältniss	Magnetische Orientirung	Spaltbarkeit
$CaCO_3$, Calcit	$a : c = 1 : 0{,}8543$	δ (c a)	$(10\bar{1}1)$
$FeCO_3$, Siderit . . .	„ $= 1 : 0{,}8175$	π (c a)	$(10\bar{1}1)$

Rhombische Krystalle.

Zusammensetzung und Name	Axenverhältniss	Magnetische Orientirung	Spaltbarkeit
$MgCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . .	$a:b:c = 0{,}9131 : 1 : 0{,}3040$	δ (a b c)	(010) undeutlich
$NiCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . .	„ $= 0{,}9126 : 1 : 0{,}3431$	π (a b c)	„ „
$CoCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . .	„ $= 0{,}9126 : 1 : 0{,}3431$	„	„ „
$(NH_4)_2SO_4$	„ $= 0{,}7310 : 1 : 0{,}5643$	δ (a c b)	(100)
K_2SO_4	„ $= 0{,}7464 : 1 : 0{,}5727$	„	„
K_2CrO_4	„ $= 0{,}7297 : 1 : 0{,}5695$	„	„
$MgSO_4 . 7H_2O$	„ $= 0{,}9901 : 1 : 0{,}5709$	δ (b c a)	(010)
$ZnSO_4 . 7H_2O$	„ $= 0{,}9804 : 1 : 0{,}5631$	„	„
$NiSO_4 . 7H_2O$	„ $= 0{,}9815 : 1 : 0{,}5656$	π (b c a)	„
$BaSO_4$, Baryt	„ $= 0{,}8152 : 1 : 1{,}3126$	δ (c b a)	(001)
$SrSO_4$, Cölestin . . .	„ $= 0{,}7789 : 1 : 1{,}2800$	„	„
$NH_4NaC_4H_4O_6 . 4H_2O$	„ $= 0{,}8233 : 1 : 0{,}4200$	δ (a c b)	
$KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$.	„ $= 0{,}8317 : 1 : 0{,}4296$	„	

Aus vorstehender Uebersicht tritt die analoge magnetische Orientirung isomorpher Körper deutlich hervor. Weniger bemerkbar macht sich aus derselben der Zusammenhang zwischen der Richtung grösster magnetischer Wirkung und derjenigen geringster Cohäsion. Derselbe ist aber auffallend bei anderen auf ihre magnetischen Eigenschaften untersuchten Krystallen, die hier nicht angeführt werden können, weil sie in keine isomorphe Gruppe einzureihen sind. Grailich und Herr von Lang heben als Ausnahme von der durch sie aufgefundenen Regel die Gruppe der rhombischen Vitriole hervor, bei welchen allerdings das Minimum der magnetischen Einwirkung mit dem Minimum der Cohäsion zusammenfällt.

Im Jahre 1852 hatte Herr Kenngott[1]) gesucht, Beziehungen zwischen der Härte und anderen Eigenschaften, namentlich dem specifischen Gewichte isomorpher Körper ausfindig zu machen. Er ging von der Voraussetzung aus, dass, wenn die Molekeln isomorpher Körper gleiche Volume einnehmen, das specifische Gewicht des einen dieser Körper sich berechnen lassen kann, sobald man das specifische Gewicht des anderen bezw. das Gewicht des gleichen Volums Wasser kennt. In der That ergiebt sich aber für manche Körper durch directe Bestimmung ein grösseres, für andere ein geringeres specifische Gewicht, als das so abgeleitete. Daraus folgt, dass die Molekulargewichte zweier zu vergleichenden Körper

[1]) Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 1852, 3, 104.

in festem Zustande durchaus nicht gleichen Räumen entsprechen. So ist z. B.:

	Molek.-Gew.	spec. Gew.
Fe_2O_3	160	5,2
Al_2O_3	103	4,1,

während letztere Zahl nach der obigen Voraussetzung 3,34 sein müsste. Das relativ höhere specifische Gewicht von Al_2O_3 weist also im Vergleich zu Fe_2O_3 auf eine grössere Zahl Molekel in einem gleichen Volum oder auf ein kleineres Volum bei gleicher Zahl von Molekeln hin, und lässt folglich eine grössere Härte voraussehen, was auch thatsächlich zutrifft. In der erwähnten Abhandlung sind viele Beispiele angeführt, aus welchen zu ersehen ist, dass, wenn das thatsächliche specifische Gewicht höher ist, als das aus demjenigen eines isomorphen Körpers abgeleitete (der Verfasser bezeichnet ersteres als „relatives specifisches Gewicht"), so ist auch seine Härte eine grössere und umgekehrt.

Anknüpfend an die eben erwähnte Arbeit hat Herr Schrauf festgestellt, dass „für Reihen isomorpher Substanzen die Härte dem specifischen (Molekular-)Volum umgekehrt proportional" sei[1]).

Pyrit, FeS_2	V = 24,0	H = 6,0	bis 6,5
Hauerit, MnS_2	„ = 34,2	„ = 4,0	
Sphalerit, ZnS	„ = 24,0	„ = 3,5	„ 4,0
Alabandin, MnS . . .	„ = 21,8	„ = 3,5	„ 4,0
Korund, Al_2O_3 . . .	„ = 25,3	„ = 9,0	
Hämatit, Fe_2O_3	„ = 30,6	„ = 5,5	„ 6,5
Diaspor, $H_2Al_2O_4$ . .	„ = 35,4	„ = 6,5	„ 7,0
Manganit, $H_2Mn_2O_4$.	„ = 40,7	„ = 4,0	„ 5,0
Aragonit, $CaCO_3$ . .	„ = 33,8	„ = 3,5	„ 4,0
Strontianit, $SrCO_3$ . .	„ = 40,9	„ = 3,5	
Witherit, $BaCO_3$ . .	„ = 45,7	„ = 3,0	„ 3,5
Arsen	„ = 13,1	„ = 3,5	
Antimon	„ = 18,0	„ = 3,0	„ 3,5
Wismuth	„ = 21,1	„ = 2,0	„ 2,5

Später hat sich Fr. Pfaff[2]) mit der Härte isomorpher Körper beschäftigt und hat zum Vergleich die „mittlere Härte" auf analogen Krystallflächen bestimmt. Mit Hülfe eines Bohrers erzeugte er, bei gleicher Belastung, ein genau gleich tiefes Bohrloch und wandte als Ausdruck für

[1]) Phys. Mineralogie 1868, 2, 69 und Pogg. Ann. 1868, 134, 422. Im Original ist das Wort „umgekehrt" ausgelassen, worauf auch schon Herr Ostwald (Lehrb. d. allg. Chem. 1885, 1, 681) hinwies. Unbegreiflicher Weise führt Herr Schrauf an der ersten der citirten Stellen als isomorph mit der Reihe des Sphalerits nicht nur den mit demselben keinesfalls isomorphen Galenit auf, sondern auch den hexagonalen Greenockit, CdS, und den ebenfalls hexagonalen Pyrrhotin, Fe_nS_{n+1}, welchem er dazu noch die falsche Formel FeS ertheilt. An zweiter citirten Stelle ist freilich nur von chemisch analog zusammengesetzten Verbindungen die Rede, aber unter „tesseralen" Substanzen figuriren trotzdem die beiden eben erwähnten hexagonalen Minerale. Herr Ostwald hat sich a. a. O. nicht die Mühe gegeben, auf diesen in die Augen springenden Fehler aufmerksam zu machen, sondern denselben einfach abgedruckt. — [2]) Das Mesosklerometer, ein Instrument zur Bestimmung der mittleren Härte der Krystallflächen. München. Akad. Sitzungsb. math.-phys. Cl. 1884, 255.

die mittlere Härte die ihr direct proportionale Zahl der Umdrehungen an, welche zur Erreichung des gleichen Resultates erforderlich waren. Als Einheit der mittleren Härte wurde die des Speckstein gewählt. Auf dieselbe bezogen zeigte:

	auf (0001)	auf (10$\bar{1}$1)	specif. Gew.
Calcit	3	8	2,7
Dolomit	23	33	2,9
Rhodochrosit	25	43	3,4
Siderit	32	53	3,8
	auf (010)	auf (001)	
Aragonit	30,5	55	2,9
Strontianit	—	14,6	3,7
Witherit	—	9	4,3
Cerussit	8,4	8,6	6,5
	auf (001)		
Baryt	5,7		4,5
Cölestin	10,2		4,0
	auf (111)	auf (100)	
Kaliumalaun	7	5,7	
Eisenalaun	6,9	5	
Ammoniakalaun	5	4	
	auf (0001)		
Unterschwefels. Calcium	5,3		
„ Strontium	4		
„ Blei	3,5		

Aus diesen Zahlen zieht Pfaff den Schluss, „dass ebenso wenig als andere physikalische Eigenschaften der Krystalle, wie z. B. die optischen und thermischen, in einem constanten nachweisbaren Verhältnisse zu der chemischen Zusammensetzung stehen, die mittlere Härte ein solches erkennen lasse“. An den hier in Betracht kommenden isomorphen Gruppen merkt man einmal — bei der Calcitgruppe — durchgängig eine höhere Härte auf (10$\bar{1}$1) als auf (0001) und ein Steigen beider mit Zunahme des specifischen Gewichtes der Glieder; in anderen Fällen — bei der Aragonitgruppe, derjenigen des Baryts und der Hyposulfate — ein genau entgegengesetztes Verhalten gegenüber dem specifischen Gewichte, welches mit steigender Härte fällt. In allen diesen Fällen ist aber eine Continuirlichkeit, wenn auch ohne Proportionalität, unverkennbar, was bei der Alaungruppe nicht mehr zutrifft.

Es ist bekannt, dass Krystalle unter dem Einfluss lösender und ätzender Mittel auf ihren Flächen und Kanten mehr oder weniger leichte Spuren einer Einwirkung zeigen. Es entstehen Eindrücke — Hervorragungen oder Vertiefungen —, die oft scharf begrenzt sind. Diese sogenannten Aetzfiguren [Corrosionsfiguren oder, wenn sie an Kanten und Ecken erscheinen, auch Prärosionsfiguren genannt [1]], sind manchmal recht

[1] Hamberg, Bih. t. Sv. Vet.-Akad. Handl. 1887, 13, II. Ref. in Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 84.

scharfkantig und entsprechen den Symmetrieverhältnissen des Krystalles und seiner einzelnen Flächen. Da somit die Aetzfiguren die Structur der Krystalle wiederspiegeln, lag es nahe, vorauszusetzen, dass sie auf den entsprechenden Flächen isomorpher Körper gleiche oder ähnliche Gestalten besitzen müssen. Hauptsächlich sind Herrn H. Baumhauer [1]) Versuche zu verdanken, welche sich auf das Verhalten isomorpher Körper gegen ätzende Lösungen beziehen. Später haben sich auch Herr G. Tschermak [2]) und Herr F. Becke [3]) mit ähnlichen Versuchen befasst. Es hat sich bei diesen Untersuchungen herausgestellt, dass isomorphe Körper nicht nur nicht durchgehend analoge Lösungsfiguren zeigen, sondern dass oft Gestalt und Lage derselben mit dem Lösungsmittel, ja mit der Concentration eines und desselben Lösungsmittels variiren. In letzterer Beziehung sind namentlich die Ergebnisse der neuesten Arbeit des Herrn Baumhauer über den Apatit [4]) überraschend und bemerkenswerth. Wenn die Aetzfiguren auch danach ihre Bedeutung zur Ermittelung der Symmetrieverhältnisse in Krystallen im Wesentlichen behalten dürften, so ist nicht ausser Acht zu lassen, dass isomorphe Körper, vermöge der Verschiedenheit der Eigenschaften ihrer entsprechenden Componenten, ungleiche Löslichkeit gegenüber einem und demselben Lösungsmittel zeigen, also unter absolut gleichen Bedingungen einer Aetzung ausgesetzt, naturgemäss ungleichwerthige, mit einander nicht vergleichbare Ergebnisse liefern müssen. Dadurch allein erklärt es sich, dass die Minerale der Apatitgruppe, wenn auch mit einander isomorph, keine analogen Aetzfiguren zeigen. Der Apatit selbst weist auf der Basis (0001) und dem Prisma $(10\bar{1}0)$ hemiëdrische Eindrücke dritter Stellung, ebenso Mimetesit und Pyromorphit auf den Prismenflächen, nicht aber auf der Basis; beim Vanadinit endlich, an dessen Krystallen nicht selten hemiëdrisch-pyramidale Gestalten gemessen worden sind, konnten nicht einmal auf dem Prisma die erwarteten Eindrücke erzeugt werden, sondern nur holoëdrische. Ziemlich analoge Aetzfiguren werden durch Wasser bei den drei isomorphen Salzen $K_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$ und $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$ erhalten, ebenso bei $CaS_2O_6 . 4H_2O$ und $SrS_2O_6 . 4H_2O$. Beim Aetzen der rhomboëdrischen Carbonate werden, nach übereinstimmenden Angaben aller Beobachter, auf den Rhomboëderflächen des Calcits monosymmetrische, auf denen des Dolomits asymmetrische Figuren erhalten. Anders verhält es sich mit Magnesit, Siderit, Rhodochrosit. Nach Herrn Tschermak liefern diese Minerale Figuren sowohl der einen, als auch der anderen Art, was den genannten Autor veranlasst, sich für die Tetartoëdrie sämmtlicher rhomboëdrischen Carbonate mit Ausschlusse des Calcits (und des Smithsonits, an welchem keine Versuche vorgenommen wurden) auszusprechen und dem Calciumcarbonat eine isolirte Stellung anzuweisen. Herr Becke, der bei allen Carbonaten ebenfalls asymmetrische Figuren neben monosymmetrischen beobachtet hat, möchte die Erscheinung auf Structurstörungen zurück-

---

[1]) Pogg. Ann. 1869, **138**, 563; 1870, **139**, 349; 1870, **140**, 271; 1871, **142**, 323; 1872, **145**, 459; 1873, **150**, 619; N. Jahrb. Min. 1876, 411; Zeitschr f. Kryst. 1877, **1**, 54; Berl. Akad. Sitzungsb. 1887, 863; 1890, 447. — [2]) Tschermak's Min. u. petr. Mitth. 1882, **4**, 99 bis 121. — [3]) Tschermak's Min. u. petr. Mitth. 1890, **11**, 224 bis 260. — [4]) Berl. Akad. Sitzungsb. 1887, 863 u. 1890, 447.

führen, durch welche allein asymmetrische Aetzfiguren auf den Hexaëderflächen des Pyrits und auf den Oktaëderflächen des Magnetits gedeutet werden können. Er führt ferner aus, dass, wenn in der Formel $\overset{II}{R}_2 C_2 O_6$ beide $\overset{II}{R}$-Atome einem und demselben Metall angehören — hemiëdrische, wenn sie aber durch zwei verschiedene Metalle repräsentirt werden — tetartoëdrische Gestalten zu Stande kommen, wie sie thatsächlich am Dolomit $Mg Ca C_2 O_6$, am Ankerit $Ca Fe C_2 O_6$ und dergleichen mehr beobachtet worden sind. Freilich involvirt der dieser Auffassung zu Grunde liegende Gedankengang die Vorstellung, dass jede Molekel nur $2 \overset{II}{R}$ enthält, da bei einem Multiplum nicht nur eine einseitige, sondern auch eine symmetrische Lagerung der Metallatome denkbar ist. — Nach all den vorliegenden Beobachtungen ist die Schlussfolgerung gestattet, dass die Aetzfiguren kein eindeutiges Bild der Molekularstructur und der Symmetrieverhältnisse der Krystalle darbieten, dass vielmehr nicht die bei einem bestimmten Symmetriegrade denkbar elementarsten Gestalten zum Ausdruck zu kommen brauchen, sondern solche, die bei demselben überhaupt zulässig sind, wenn auch anscheinend einer höheren Symmetrie entsprechen. So können bei hemiëdrisch krystallisirten Körpern (z. B. Pyromorphit, Vanadinit) anscheinend holoëdrische Eindrücke entstehen, herrührend von Gestalten, die beim betreffenden Hemiëdriegesetz mit voller Anzahl von Flächen auftreten; ebenso können tetartoëdrische Krystalle nur anscheinend hemiëdrische Eindrücke erhalten, je nach der geätzten Fläche, der Natur und Concentration des Aetzmittels u. s. w. Hierzu kommen noch die von Herrn Becke nachgewiesenen Fälle der geringeren Symmetrie der Eindrücke im Vergleich mit derjenigen des Baues des betreffenden krystallisirten Körpers, bedingt durch etwaige Störungen in der Structur (in Folge unregelmässigen Drucks und dergleichen), die das Ergebniss erheblich trüben und die Aetzfiguren als Erkennungsmittel eventuell auch unbrauchbar machen können. Um so weniger darf man daher die Aetzfiguren zur Entscheidung über das Vorhandensein einer Isomorphie in Anspruch nehmen.

Ueber die Elasticität bei isomorphen Körpern liegen Erfahrungen nicht vor. Es ist indessen zu erwarten, dass bei solchen isomorphen Körpern, deren Cohäsionsverhältnisse einander entsprechen, auch bezüglich der Elasticität sich Analogieen erweisen werden. Nach den Untersuchungen von Herrn K. R. Koch[1]) hat sich allerdings ergeben, dass bei Halit (NaCl) und Sylvin (KCl) die Elasticitätsconstanten gleichsinnig erscheinen:

	$E_1 \perp (100)$	$E_2 \perp (110)$
Halit	4033 kg	3395 kg
Sylvin	4009 „	2088 „

Diese beiden Körper sind aber nicht isomorph, sondern nur in ihren Cohäsionsverhältnissen analog.

---

[1]) Verh. naturw. Ges. Freiburg i. B. 1881 [2], 8, 1 bis 28. Ref. Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 206.

Isodimorphismus.

Im Jahre 1829 veröffentlichte Johnston[1]) seine Untersuchungen über einen bleihaltigen Calcit, den er Plumbocalcit nannte, und knüpfte daran die Bemerkung, dass nicht nur das Calciumcarbonat dimorph sei, sondern auch das Bleicarbonat dieselbe Eigenschaft besitzen müsse, da es ausser der rhombischen Form als Cerussit, auch hexagonal-rhomboëdrische Gestalten, wenn in Gemeinschaft mit $CaCO_3$ krystallisirend, annehmen könne. Er bezeichnete die Stoffe $CaCO_3$ und $PbCO_3$ als isobimorph, um hierdurch anzudeuten, dass jeder derselben in zwei Modificationen vorkomme, von denen jede eine ihr entsprechende isomorphe besitze. Viel später hat Frankenheim[2]) von einer Isodimorphie des Calciumcarbonats und des Kaliumsalpeters gesprochen und mit Unrecht die Priorität dieser Bezeichnung für sich in Anspruch genommen[3]). Durch weitere Beobachtungen wurden zahlreiche Beispiele isodimorpher Substanzen bekannt, welchen indessen gegenwärtig, in Folge genauer Untersuchungen, diese Eigenschaft nicht mehr durchgängig zuerkannt werden kann. Die meisten Fälle von Isodimorphismus beruhen auch jetzt nicht auf directer Beobachtung, sondern auf Deductionen. Hat man z. B. bei einer Substanz zwei verschiedene Modificationen α und β beobachtet und einerseits die Isomorphie der Gestalt α mit derjenigen einer anderen Substanz, andererseits aber auch Mischkrystalle beider Substanzen in der Form β festgestellt, so folgert man daraus, dass auch die zweite Substanz nicht nur eine Modification α, sondern auch eine zweite β besitzen muss. Man bezeichnet diese letztere, falls man sie für sich in wohl charakterisirten Krystallen nicht kennt, als labile Modification, indem man sich auf Analogieen stützt, dass es Körper mit beständigen und unbeständigen Modificationen giebt. Auch das erste Beispiel des Isodimorphismus von $CaCO_3$ und $PbCO_3$ hat Johnston aus seinem Plumbocalcit deducirt, da ein reines $PbCO_3$ in rhomboëdrischer Form nicht bekannt war und auch bisher nicht bekannt geworden ist.

Als die bekanntesten Beispiele von Isodimorphismus, oder richtiger und allgemeiner von Isopolymorphismus, können die rhombischen und monoklinen Vitriole mit $7 H_2O$ und mit $6 H_2O$ gelten, deren genaues Studium wir namentlich Herrn Lecoq de Boisbaudran verdanken (vergl. S. 44 und 45), ferner die Platinmetalle (vergl. S. 36), die Dioxyde der vierwerthigen Elemente der Silicium-Titan-Gruppe (vergl. S. 40 und 41), das Chlorat und Bromat des Natriums (vergl. S. 42), die Nitrate des Kaliums, Ammoniums und Silbers (vergl. S. 42), das Sulfat und Chromat des Kaliums (vergl. S. 42 und 43), die Sulfate des Mangans und Eisens mit $4 H_2O$ (vergl. S. 44), das Calcium- und das Magnesium-Carbonat (vergl. S. 46) und viele andere. Zu den Körpern, die längere Zeit hindurch als isodimorph galten, wurden auch As_2O_3 und Sb_2O_3 gezählt; durch die Arbeiten der Herren Des Cloizeaux und Alex. Schmidt ist jetzt indessen

---

[1]) Edinb. philos. Journ. 1829, 6, 79; auch Pogg. Ann. 1832, 25, 312. — [2]) Pogg. Ann. 1837, 40, 447. — [3]) Pogg. Ann. 1854, 92, 354.

erwiesen, dass die für rhombisch gehaltene Modification von As_2O_3 monoklin krystallisire, demnach der rhombischen Modification von Sb_2O_3 nicht isomorph sei (vergl. S. 40). Dass gewisse, hinsichtlich des Isodimorphismus gemachte Speculationen nicht immer von der Hand zu weisen sind, zeigt das Beispiel von der Entdeckung des Mikroklins durch Herrn Des Cloizeaux[1]) (vergl. S. 48). Man hatte nämlich vor längerer Zeit im monoklinen Orthoklas $KAlSi_3O_8$ Natriumgehalt und im triklinen Albit $NaAlSi_3O_8$ Kaliumgehalt nachgewiesen, weshalb Herr Groth[2]) den Schluss zog, dass es auch eine monoklin krystallisirende Verbindung $NaAlSi_3O_8$, sowie eine dem triklinen System angehörende von der Zusammensetzung des Orthoklases geben müsse. Wenn erstere Voraussetzung sich bisher nicht bewahrheitet hat und wir immer noch keine Kenntniss von einer monoklin krystallisirenden reinen Natriumverbindung von der Zusammensetzung des Albits besitzen, so hat sich dafür die andere, schon zwei Jahre nachdem sie zum Ausdruck gekommen war, durch die Auffindung des Mikroklins glänzend verwirklicht.

Mischkrystalle.

Schon im Eingang dieser Betrachtungen über den Isomorphismus (S. 77 und ff.) ist auf die Eigenschaft isomorpher Körper hingewiesen worden, nach welcher sie als Componenten zur Erzeugung gemischter Krystalle zusammentreten können. Diese Krystalle sind, trotz der wechselnden Mengen, mit welchen sich die Componenten an ihrem Aufbau betheiligen, stets dadurch gekennzeichnet, dass sie homogen sind und als einheitliche Substanzen sich physikalischen Agentien und Einwirkungen gegenüber verhalten. — Namentlich verbreitet sind Mischkrystalle unter den natürlichen Mineralen, die nur in den seltensten Fällen reine chemische Verbindungen sind[3]). Ueber das Wesen der isomorphen Mischungen sind die Ansichten und Vorstellungen getheilt. Von denselben wird später die Rede sein. Unbestritten ist die Thatsache, dass in einer isomorphen Mischung vollkommen entsprechend zusammengesetzter Componenten die Summe der Atome oder Atomgruppen der sich isomorph vertretenden Elemente oder Radicale dieselbe ist wie in jeder der reinen Verbindungen. Sind z. B. zwei Verbindungen MR und $M'R'$, in welchen M und M' sich gegenseitig ersetzende Metallatome und R und R' ebenso beschaffene Säureradicale darstellen mögen, mit einander isomorph und im Stande Mischkrystalle zu liefern, so würde die Zusammensetzung der letzteren mit der Formel $\left(\frac{1}{m} M + \frac{m-1}{m} M'\right)\left(\frac{1}{n} R + \frac{n-1}{n} R'\right)$ ausgedrückt werden können. Dieselbe besagt, dass nicht nur die beiden ursprünglichen Verbindungen, sondern auch MR' und $M'R$ in der Mischung enthalten sein mögen und zwar in variablen Mengen. Die Zahlen m und n brauchen dabei durchaus nicht in einem einfachen rationalen Ver-

---

[1]) Ann. chim. phys. 1876 [5], **9**, 433 bis 499. — [2]) Tabell. Uebers. d. Miner. Braunschweig 1874, S. 106. — [3]) Frankenheim, Journ. f. pr. Chem. 1842, **26**, 257.

hältniss zu einander zu stehen. Hierin liegt der Unterschied zwischen einer Molekularverbindung (einem Doppelsalz) und einer isomorphen Mischung. Dass jede solche isomorphe Mischung auch durch den Ausdruck $wMR + xMR' + yM'R + zM'R'$ wiedergegeben werden kann, ist selbstverständlich, zumal unserer ganzen Vorstellungsweise die Annahme eines Zusammentrittes ganzer Molekel geläufiger ist. Wir würden aber z. B. eine isomorphe Mischung von $(NH_4)_2SO_4$ und K_2CrO_4 durch die abgekürzte Formel $(NH_4, K)_2 (S, Cr)O_4$ darstellen können. Eine solche Schreibweise hat den Vorzug, dass sie die Mengen der einzelnen Bestandtheile zahlenmässig zum Ausdruck zu bringen nicht erforderlich macht und zugleich einen Anhaltspunkt dafür darbietet, welche Bestandtheile ihrer Menge nach die vorherrschenden sind, indem dieselben an erster Stelle gesetzt werden (vergl. S. 89 und Anm. 1 auf derselben Seite).

Sieht man von den absonderlichen, recht bald überwundenen Vorstellungen, welche den „polymeren Isomorphismus“ Th. Scheerer's (vergl. S. 91) kennzeichnen und von den auf ungenauer Kenntniss der Zusammensetzung mancher Oxyde und Salze beruhenden Irrthümern älterer Forscher ab, so lässt sich behaupten, dass bei Weitem die grösste Mehrzahl auch vor der Begründung der Lehre vom Isomorphismus durch E. Mitscherlich bekannt gewordener gemischter Krystallisationen Fälle betraf, bei denen in der That entsprechend zusammengesetzte Verbindungen zu Mischkrystallen zusammentraten. Daher ist das Zustandekommen dieser letzteren längere Zeit hindurch als das beste Kriterium für die Beurtheilung einer wirklichen Isomorphie zweier oder mehrerer Verbindungen angesehen worden. In denjenigen Fällen, bei denen eine Analogie in der Zusammensetzung unmöglich angenommen werden konnte, wie z. B. bei Kupfervitriol $CuSO_4 . 5H_2O$ und Eisenvitriol $FeSO_4 . 7H_2O$, bei Albit $NaAlSi_3O_8$ und Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$, bei denen aber ein Zustandekommen von Mischkrystallen ausser Zweifel stand, behalf man sich durch anderweitige Annahmen. So gilt es bei dem ersten Beispiel seit den Forschungen des Herrn Lecoq de Boisbaudran[1]) als gewiss, dass ausser dem stabilen Sulfat $CuSO_4 . 5H_2O$ noch ein zweites, labiles, daher für sich schwer zu erhaltendes $CuSO_4 . 7H_2O$ besteht; zugleich ist neben dem gewöhnlichen Eisenvitriol auch ein zweiter mit $5H_2O$ durch Herrn de Marignac[2]) erwiesen. Die Analysen bestätigten denn auch, dass die Mischungen bald den einen, bald den anderen Wassergehalt, niemals aber etwa einen mittleren von sechs Molekeln enthalten. Beim zweiten Fall suchte man die Mischkrystalle durch eine Vertretung gleichwerthiger Gruppen zu erklären, schrieb, um diesen Nachweis zu führen, die Formeln:

Albit	Na_2	Al_2	$Si_2Si_4O_{16}$
Anorthit	$Ca\,Ca$	Al_2Al_2	Si_4O_{16}

und behauptete, Na_2 sei durch Ca und das achtwerthige Si_2 durch die demselben gleichwerthige Gruppe $CaAl_2$ vertreten. Auf diese Weise liess sich das merkwürdige und gekünstelte Ergebniss erreichen, dass ein Trisilikat und ein Orthosilikat für analog zusammengesetzt erklärt werden

[1]) Ann. chim. phys. 1869 [4], 18, 246. — [2]) Ann. des Mines 1856 [5], 9, 9.

konnten! Als die interessanten Untersuchungen der Herren F. Herrmann[1]) und O. Lehmann[2]) experimentell nachgewiesen hatten, dass chemisch nahe verwandte Körper selbst bei nicht analoger Zusammensetzung Mischkrystalle liefern können, wurden die früheren Erklärungsweisen mit einem Male überflüssig.

Wir können jetzt drei Fälle des Zustandekommens gemischter Krystallisationen unterscheiden. Es können Mischkrystalle entstehen:

1. Wenn die beiden (oder mehrere) Körper in ihren stabilen Modificationen isomorph sind, d. h. neben der analogen Zusammensetzung auch analoge Form haben. (Isomorphe Mischungen im engeren Sinne.)

2. Wenn die stabile (labile) Krystallform des einen Körpers der labilen (stabilen) des anderen isomorph ist; es werden Mischkrystalle von zwei verschiedenen Formen auftreten, und zwar je von der Form der potentiell (nicht quantitativ) vorherrschenden Componente. (Mischungen isodimorpher Körper.)

3. Wenn zwei Körper zwar abweichend zusammengesetzt, aber mit einander chemisch verwandt sind und einander geometrisch nahe stehen. (Morphotrope Mischungen.)

Hier soll zunächst nur von den beiden ersten Gruppen dieser Mischkrystalle die Rede sein, während die Besprechung der dritten im letzten Abschnitt (Morphotropie) Platz finden wird.

Bei den isomorphen Mischungen im engeren Sinne scheint fast allgemein der Fall einzutreten, dass jede der Componenten sich in beliebigen Mengen an der Zusammensetzung der Mischkrystalle betheiligen kann, so dass ununterbrochene Reihen von Mischungen zu Stande kommen können, also Mischungen, in denen der Gehalt an der einen Componente in allen möglichen Verhältnissen zwischen 0 und 100 Proc. schwankt, während derjenige der anderen die Ergänzung zu 100 bildet.

Die vorliegenden Erfahrungen lehren, dass die Mengenverhältnisse der Componenten in einem Mischkrystalle wesentlich von der Löslichkeit der sich mischenden Körper abhängig sind. Besitzen zwei Salze nahezu denselben Grad der Löslichkeit — z. B. $MgSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 7H_2O$, von denen 100 Theile Wasser „bei mittlerer Temperatur" beiläufig 125 bezw. 138 Theile zu lösen vermögen —, so entspricht, wie Herr Rammelsberg[3]) angiebt, ihr Mengenverhältniss in den Mischkrystallen jederzeit demjenigen, in welchem sie in der Lösung enthalten waren. Weichen dagegen die zu Mischkrystallen zusammentretenden Salze ihrer Löslichkeit nach merklich von einander ab, so werden aus einer und

---

[1]) Ber. chem. Ges. 1886, **19**, 2235; vergl. auch A. Hantzsch u. F. Herrmann, ibid. 1887, **20**, 2801. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1885, 341 (vergl. auch ibid. S. 3 und Wiedem. Ann. 1885, **25**, 173); Zeitschr. phys. Chem. 1887, **1**, 15 und 49. Diese Beobachtungen betreffen Mischkrystalle von

Chinondihydroparadicarbonsäureester, $(C_6H_4O_2)(COOC_2H_5)_2$ (1),
Succinylobernsteinsäureester, $(C_6H_6O_2)(COOC_2H_5)_2$ (2),
Dioxychinonparadicarbonsäureester, $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ (3),
Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester, $C_6(OH)_4(COOC_2H_5)_2$ (4),

und zwar von 1 mit 2, 1 mit 3, 2 mit 3, 1 mit 4, 2 mit 4 und 3 mit 4, also aller dieser Körper paarweise. Vergl. auch O. Lehmann, Molekular-Physik, 1888, **1**, 469 und 755. Auf letzterer Seite ist *C–E* und *S–E* durchweg vertauscht. Dasselbe Versehen ist auch in Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 343, Zeile 9 bis 12 zu corrigiren. — [3]) Pogg. Ann. 1854, **91**, 321 bis 354, speciell S. 332.

derselben Lösung nach und nach verschiedene Anschüsse entstehen, von denen die ersten das weniger lösliche, die letzten das löslichere Salz in vorwiegender oder relativ grösserer Menge enthalten. In manchen Fällen bleibt selbst das Variiren der in Lösung gebrachten Mengen wirkungslos, indem die sich bildenden Mischkrystalle von dem einen Bestandtheil unter keinen Umständen mehr als einen gewissen Gehalt, den man als Maximalgehalt bezeichnen darf, aufnehmen, während der in der Lösung enthaltene Ueberschuss in reinen, ungemischten Krystallen zur Abscheidung gelangt.

Es ist mehrfach behauptet worden[1]), dass die Gewichtsmengen der Componenten in den Mischkrystallen in einem mehr oder weniger einfachen Verhältniss zu einander stehen und die Annahme gemacht worden, dass jede isomorphe Mischung sich als eine Molekularverbindung auffassen lasse, in welcher das Molekularverhältniss ein einfaches rationales ist. Betrachtet man indessen die Ergebnisse der Analysen der Mischkrystalle, so überzeugt man sich unschwer, dass nur die hier vertretene Auffassung, nach welcher die Mengenverhältnisse beliebig sind, die allein richtige ist[2]). Man würde sonst keine Erklärung für jene Fälle finden, bei denen die eine Componente in verschwindend kleiner Menge enthalten ist; auch würde der eben erwähnte, von Herrn Rammelsberg, auf Grund seiner Untersuchungen an den gemischten Sulfaten des Magnesiums und Zinks, aufgestellte Satz, dass in denselben „das Verhältniss beider Salze jederzeit das ursprünglich gewählte" sei, in sich zusammenfallen, da es ja nicht nothwendig ist, die Mengen nach Molekulargewichten bezw. Molekularverhältnissen zu „wählen", wie dies bei den genannten Versuchen geschehen ist.

Geometrische Eigenschaften isomorpher Mischungen.

Trotz der ausserordentlich grossen Anzahl der in der Litteratur erwähnten Fälle isomorpher Mischungen, liegen nur wenige systematisch durchgeführte experimentelle Untersuchungen vor. In manchen Fällen scheinen die Mischkrystalle flächenreicher, in anderen flächenärmer zu sein, als die Krystalle der reinen, sie zusammensetzenden Substanzen. V. v. Zepharovich[3]) macht auf den Umstand aufmerksam, „dass während am reinen Melanterit ($FeSO_4 . 7 H_2O$) $r = \{101\}$ constant und vorwaltend, $r' = \{\bar{1}01\}$ hingegen selten und untergeordnet vorkommt, an den Krystallen der isomorphen Mischungen (mit $MgSO_4 . 7 H_2O$), und zwar an den natürlichen von Idria und an den künstlich dargestellten, gerade das Entgegengesetzte stattfindet."

In den meisten Fällen sind die Mischkrystalle viel unvollkommener in ihrer Ausbildung, als die Krystalle der reinen Verbindungen.

Beide Erscheinungen lassen sich durch die stets vorhandenen, wenn auch nur geringen Abweichungen in der Form der Krystallmolekel der iso-

---

[1]) Vergl. z. B. Herrn Rammelsberg's in Anm. 3 a. v. S. citirte Arbeit und Wyrouboff, Bull. soc. min. de France 1879, **2**, 91. — [2]) Vergl. auch V. Monheim, Verh. nat.-hist. Ver. d. preuss. Rheinl. u. Westf. 1852, **9**, 1 bis 59, welcher die Uebereinstimmung mit einem einfachen atomistischen Verhältniss als zufällig ansieht. — [3]) Sitzungsb. Akad. Wien 1879, **79**, Abth. 1, 193.

morphen Componenten erklären. Man kann sich wohl denken, dass bei einem Aneinanderwachsen solcher nicht vollkommen congruenter Molekel theils ein grösserer Formenreichthum in Folge einer Entwickelung von Flächen tangentialer Lage und von Vicinalflächen bedingt werden kann, theils Krümmungen, convexe oder concave Flächen zu Stande kommen können.

Ein wohlbekanntes Beispiel für die letzterwähnte Erscheinung bieten die gemischten rhomboëdrischen Carbonate der Magnesium-Eisen-Reihe. Auf diesbezügliches Verhalten der Mischkrystalle macht schon Frankenheim aufmerksam [1]).

Es ist vielleicht am Platze, hieran noch die Bemerkung zu knüpfen, dass vornehmlich nach Beobachtungen von Herrn R. Brauns [2]) bei Mischkrystallen auch die optischen Erscheinungen eine Störung erleiden, als optische Anomalien sich zu erkennen geben. So werden isotrope Körper doppelbrechend, optisch einaxige Krystalle zweiaxig, rhombische Krystalle weisen eine Dispersion auf, welche sonst weniger symmetrischen Krystallen zukommt.

Man hat mehrfach den Versuch gemacht, einen gesetzmässigen Ausdruck für die Beziehungen zwischen den geometrischen Constanten eines Mischkrystalls und denjenigen der Componenten, sowie für die Abhängigkeit der ersteren von den an der Zusammensetzung des Mischkrystalls betheiligten Mengen der Componenten zu finden. Man hat dabei ermittelt zu haben geglaubt, dass die Continuität der Reihen in chemischer Beziehung nicht immer mit einer solchen im geometrischen Sinne verknüpft ist. Denn nicht nur ist es nicht immer gelungen, eine durchgehende Proportionalität ausfindig zu machen, sondern man ist in manchen Fällen auf überraschende Unregelmässigkeiten gestossen, für welche, falls nicht Fehler in der Beobachtung vorliegen, es gegenwärtig noch an einer annehmbaren Erklärung mangeln würde.

In der soeben erwähnten Reihe der rhomboëdrischen Carbonate hat man freilich gefunden, dass die geometrischen Constanten der isomorphen Mischungen — wenn wir nämlich den Dolomit, Mesitin und Monheimit als solche ansehen — zwischen denjenigen der reinen Verbindungen liegen; eine mit den Mengenverhältnissen Hand in Hand gehende proportionale Veränderlichkeit der geometrischen Constanten hat sich hingegen nicht feststellen lassen [3]).

	a : *c*		*a* : *c*		*a* : *c*
$CaCO_3$ . . .	1 : 0,8543	$MgCO_3$ . . .	1 : 0,8095	$FeCO_3$ . . .	1 : 0,8171
$(Ca, Mg)CO_3$.	1 : 0,8322	$(Mg, Fe)CO_3$.	1 : 0,8129	$(Zn, Fe)CO_3$.	1 : 0,8170
$MgCO_3$ . . .	1 : 0,8095	$FeCO_3$ . . .	1 : 0,8171	$ZnCO_3$ . . .	1 : 0,8062

Anders liegen die Verhältnisse bei den Mischungen der rhombisch krystallisirenden Salze $KClO_4$ und $KMnO_4$ in ihren Beziehungen zu den reinen Verbindungen, wie es aus den Untersuchungen von Herrn P. Groth [4])

---

[1]) Journ. pr. Chem. 1842, **26**, 257. — [2]) N. Jahrb. f. Min. 1883, **2**, 102 und Verh. Naturh. Ver. Bonn 1887, S. 525. — [3]) Dennoch hat F. H. Schröder (Pogg. Ann. 1855, **95**, 441 bis 461 und 562 bis 576) als „Näherungsgesetz" hingestellt, dass „der Rhomboëderwinkel einer zusammengesetzten Verbindung das arithmetische Mittel aus den Rhomboëderwinkeln der einfachen Verbindungen nach der Anzahl ihrer Atome ist". — [4]) Pogg. Ann. 1868, **133**, 193.

hervorzugehen scheint. Der genannte Forscher fand nämlich durch Messung und Rechnung, dass die Winkelwerthe und also auch die aus denselben abgeleiteten geometrischen Constanten der Mischungen nicht durchweg innerhalb der Werthe der reinen Verbindungen liegen, sondern theilweise ausserhalb derselben, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

	110 . 1$\bar{1}$0	101 . $\bar{1}$01	021 . 02$\bar{1}$	$a:b:c$
$KClO_4$	76° 2,3′	78° 38′	76° 0,9′	0,7819 : 1 : 0,6396
$KClO_4$ . . 99,69 Proc.	75° 2′	78° 22,3′	77° 14′	0,7678 : 1 : 0,6259
$KMnO_4$. 0,31 „	75° 13′	78° 32′	76° 54′	0,7704 : 1 : 0,6298
	75° 35′	78° 31,5′	76° 32′	0,7754 : 1 : 0,6339
	75° 36,6′		76° 30′	
	75° 12,8′			
	75° 33,6′			
	75° 43,6′			
$KClO_4$ . . 90,4 „	75° 52,9′	79° 16′	75° 55,6′	0,7797 : 1 : 0,6408
$KMnO_4$. 9,6 „	75° 47′	78° 45,6′	75° 59,4′	
oder	75° 47′	78° 45,2′		
$K(^{11}/_{12}Cl, ^{1}/_{12}Mn)O_4$	75° 56,6′	79° 6,8′		
		78° 47′		
$KClO_4$ . . 82,8 Proc.	76° 11′	78° 26′	76° 5′	0,7839 : 1 : 0,6398
$KMnO_4$ . . 17,2 „	76° 9,5′	78° 20′	75° 59,2′	
oder		78° 34′	75° 59′	
$K(^{11}/_{13}Cl . ^{2}/_{13}Mn)O_4$				
$KMnO_4$	77° 8,5′	78° 18′	75° 11′	0,7974 : 1 : 0,6492

Wenn auch die Winkelwerthe der Mischkrystalle einer und derselben Mischung von Krystall zu Krystall erheblich von einander abweichen — um dies zu belegen sind hier die Einzelmessungen und nicht die Mittel aus denselben wiedergegeben worden —, so zeigen sie doch deutlich genug, dass in dieser isomorphen Gruppe keine Stetigkeit herrscht und eine Gesetzmässigkeit in geometrischer Beziehung nicht besteht. Herr Groth ist daher geneigt, anzunehmen, dass „die Wirkung der Beimischung in den drei relativ irrationalen Axen sich nicht proportional, sondern in complicirterer, anscheinend unregelmässiger Weise äussert“.

Indessen reichen die eben angeführten Beobachtungen nicht aus, um zu gestatten über die geometrischen Beziehungen der Mischkrystalle zu den Krystallen der Componenten ein Urtheil zu fällen. Bisher ist nur eine einzige Reihe von isomorphen Mischungen systematisch nach dieser Richtung hin erforscht worden. Die von Herrn Dufet[1]) durchgeführte Untersuchung betrifft die Mischungen von $MgSO_4 . 7 H_2O$ und $ZnSO_4 . 7 H_2O$. Die Ergebnisse sprechen so unzweideutig für das Bestehen einer Continuität in geometrischer und chemischer Beziehung und sind so lehrreich, dass sie angeführt zu werden verdienen[2]).

[1]) Bull. soc. fr. de Minér. 1889, 12, 22 bis 31; vergl. auch ibid. 1880, 3, 194. — [2]) In der folgenden Tabelle sind die durch Rechnung erhaltenen Werthe in Klammern gesetzt. Welcher zweite Winkel neben (110).(1$\bar{1}$0) beim Zinksulfat der Rechnung zu Grunde gelegen hat, ist aus dem Original nicht ersichtlich. Die Berechnung des specifischen Gewichtes geschah mit der Methode der kleinsten Quadrate unter der Annahme eines gleichen Molekularvolums für sämmtliche Mischungen, was principiell allerdings nicht berechtigt ist (vergl. S. 131).

Gehalt in Procenten		Specifisches Gewicht	Winkelwerthe[1]						
Mg-Salz	Zn-Salz		$110.1\bar{1}0$	010.111	$111.1\bar{1}1$	101.111	100.111	$111.\bar{1}11$	110.111
100	0	1,6760	*89° 25′	*63° 40′ 30″	52° 39′	26° 19′ 30″	—	53° 15′	50° 56′
		(1,6759)	—	—	(52° 39′)	(26° 19′ 30″)	—	(53° 14′)	(50° 55′ 30″)
78,88	21,12	1,7359	*89° 17′ 30″	*63° 43′	—	—	—	53° 20′	—
		(1,7361)	—	—	—	—	—	(53° 16′)	(50° 56′ 30″)
74,44	25,56	1,7472	*89° 15′	*63° 44′ 30″	52° 31′ 30″	—	—	53° 16′ 30″	50° 56′ 30″
		(1,7487)	—	—	(52° 31′)	—	—	(53° 16′)	(50° 58′)
62,70	37,30	1,7816	*89° 11′	*63° 46′ 45″	—	—	—	53° 17′	50° 57′
		(1,7824)	—	—	—	—	—	(53° 15′)	(51° 0′)
57,59	42,41	1,7977	*89° 8′	*63° 46′ 30″	—	26° 14′	—	53° 16′	50° 57′
		(1,7964)	—	—	—	(26° 13′ 30″)	—	(53° 19′)	(50° 58′)
42,80	57,20	1,8415	*89° 3′ 30″	*63° 49′	—	—	—	53° 16′	50° 59′ 30″
		(1,8391)	—	—	—	—	—	(53° 18′)	(51° 0′ 30″)
35,64	64,36	1,8604	*89° 1′	63° 48′ 30″	—	—	—	—	*51° 0′
		(1,8595)	—	(63° 49′)	—	—	—	—	—
18,11	81,89	1,9094	*88° 54′	*63° 53′	—	—	63° 19′	—	51° 3′
		(1,9097)	—	—	—	—	(63° 20′)	(53° 20′)	(51° 3′)
0	100	1,9600	*88° 48′	63° 53′	*52° 12′	—	—	—	—
		(1,9617)	—	(63° 54′)	—	—	—	—	—

[1]) Die mit * bezeichneten Winkelwerthe haben zur Berechnung der übrigen gedient.

Herr Dufet hat für die Werthe (110).(1$\bar{1}$0) und (010).(111) mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate eine noch genauere Rechnung durchgeführt und als Abweichung von den durch Beobachtung erlangten Werthen nur in drei Fällen den Maximalbetrag von $\pm 1'$, sonst aber 0,1 bis 0,6′ erhalten. Ferner giebt er für 19 Mischungen derselben Salze, deren Zinksulfatgehalt zwischen 17 und 72,2 Proc. beträgt, die gemessenen und berechneten Werthe für den Prismenwinkel (110).(1$\bar{1}$0) und verzeichnet nur in einem Falle die höchste Differenz von 2,7′, während die geringste Abweichung bis zu 0,1′ hinabsinkt. Der Rechnung liegt die Annahme einer directen Proportionalität zwischen dem Gehalt an den zu Mischkrystallen zusammentretenden Salzen und der Variation der Winkelwerthe zu Grunde und das Ergebniss zeigt, dass diese Annahme durchaus richtig ist. Durch die sorgfältige Arbeit des Herrn Dufet ist also unumstösslich erwiesen, dass zwei Körper von vollkommen analoger chemischer Zusammensetzung, mit beinahe gleichen geometrischen Constanten, sehr ähnlichem Löslichkeitsvermögen und, wie schon hier hervorgehoben werden mag, mit analogem physikalischen Verhalten, wie dies z. B. aus dem regelmässigen Verlauf der specifischen Gewichte ersichtlich ist, also isomorphe Körper im engeren Sinne Mischkrystalle liefern, die bezüglich aller ihrer Eigenschaften eine graphisch durch eine stetig verlaufende gerade Linie ausdrückbare Proportionalität aufweisen. — Körper, welche all den genannten Bedingungen entsprechen, scheinen allerdings nicht zahlreich zu sein und Herr Dufet dürfte auch darin recht haben, wenn er die von Herrn Groth bei den Mischungen des Perchlorats und Permanganats des Kaliums beobachteten eigenthümlichen Erscheinungen auf die grosse Verschiedenheit in der Löslichkeit beider Salze zurückführt, welche auf eine Krystallisation in beliebigen Verhältnissen hindernd einwirkt.

Physikalische Eigenschaften isomorpher Mischungen.

Von diesen Eigenschaften ist, wie im Allgemeinen bei krystallisirten Körpern, auch bei den isomorphen Mischungen vorwiegend das optische Verhalten genauer erforscht worden. Nach den ersten Beobachtungen, die de Senarmont[1]) an den Seignettesalzen ($KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ und $NH_4NaC_4H_4O_6 . 4H_2O$) anstellte und die bald darauf von Herrn Des Cloizeaux[2]) bestätigt wurden, sind es auch später wiederum und vorwiegend französische Forscher gewesen, welche sich dem Studium der optischen Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle widmeten und denen wir die Ermittelung einfacher Gesetze verdanken. In erster Linie sind hier die Herren H. Dufet, G. Wyrouboff und Er. Mallard zu nennen.

Die beiden von de Senarmont untersuchten Salze haben, wie wir jetzt wissen, folgende Charaktere[3]):

---

[1]) Ann. chim. phys. 1851 [3], **33**, 413, 427 und 429 ff. — [2]) Ann. des mines 1857 [5], **11**, 321 bis 322 und 1858, **14**, 366, 367, 380. Für die reinen Salze sind zu vergleichen: Grailich und V. v. Lang, Sitzungsb. Akad. Wien 1857, **27**, 53 und des letzteren Autors Bemerkung, ibid. 1858, **31**, 121, durch welche vorherige Verwechselungen beseitigt worden sind. — [3]) V = halber wahrer, E = halber in Luft scheinbarer Winkel der optischen Axen; ϱ = rothes, v = violettes

	Ebene d. opt. Axen	1. Mittellinie	Optisches Schema	$2V_\varrho$	$2V_v$	$2E_\varrho$	$2E_v$
KNa-Salz .	(010)	Axe a	$\overset{+}{\mathfrak{c}}\mathfrak{b}\mathfrak{a}$	71^0	56^0	$120^0\ 11'$	$104^0\ 33'$
NH_4Na-Salz	(100)	Axe c	$\mathfrak{b}\mathfrak{c}\underset{-}{\mathfrak{a}}$	62^0	46^0	100^0	70^0

Wird dem ersten Salze immer mehr vom zweiten beigemischt, so tritt eine stetige Abnahme des Winkels der optischen Axen um die zweite Mittellinie ein, und zwar für die rothen Axen eine raschere, als für die violetten. Bei einem gewissen Gehalte am NH_4Na-Salze sind die sich bildenden Krystalle für ein gewisses Roth optisch einaxig, worauf, bei einem weiteren Zusatz, ein Auseinandergehen der rothen Axen in der Ebene (100) stattfindet, während für andere Farben die Ebene der optischen Axen noch in (010) verbleibt. Es tritt hierbei die farbenprächtige Erscheinung der Kreuzung der Axenebenen für verschiedene Farben ein. Nimmt der Gehalt am NH_4Na-Salze noch mehr zu, so folgen den rothen Axen auch diejenigen für andere Farben in die Ebene (100), bis endlich Verhältnisse, wie sie dem reinen NH_4Na-Salz zukommen, erreicht sind[1]). Neulich berichtete Herr R. Brauns[2]) über einen ähnlichen Fall des Zusammenkrystallisirens von zwei rhombischen isomorphen Verbindungen — dem Chlorzimmtaldehyd $C_6H_5.CH.CCl.COH$ und dem Bromzimmtaldehyd $C_6H_5.CH.CBr.COH$ —, welche sich optisch wie die Seignettesalze verhalten. Beim ersten ist die Ebene der optischen Axen die Ebene (100) und die Dispersion $\varrho < v$, beim zweiten (010) und $\varrho > v$, während die Mittellinie bei beiden mit der Axe c zusammenfällt. Dem entsprechend zeigen die Mischungen gekreuzte Axenebenen für verschiedene Farben. Herr Brauns hat den Winkel der optischen Axen

Licht. $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ bedeuten, wie früher, die grösste, mittlere und kleinste Elasticität des Lichtes; im Schema entspricht ihre Reihenfolge den krystallographischen Axen a, b, c. Diejenige von ihnen, die mit + oder — versehen ist, ist erste Mittellinie und entsprechend positiv oder negativ in optischer Beziehung. — [1]) Eine Angabe bei de Senarmont lässt sich mit den thatsächlichen, von den anderen Autoren festgestellten Verhältnissen nicht in Einklang bringen. Nach Herschel giebt er $2V_\varrho = 76^0$ mit $\varrho > v$ in der Ebene (010) für das KNa-Salz an, was bezüglich des Sinnes der Dispersion und der Lage der Ebene der optischen Axen auch von Anderen bestätigt wird, meint aber, dass die Axen für Roth bei dem Kleinerwerden des Winkels, in Folge eines stetigen Zusatzes von NH_4Na-Salz, einen rascheren Gang als diejenigen für Violett einschlagen und diese bei Krystallen von einem gewissen Gehalt am NH_4Na-Salz überholen, so dass eine Dispersion $\varrho < v$ eintritt. Darauf wird $2V_\varrho = 0$, um endlich wieder einen reellen Werth, aber nunmehr in der Ebene (100) anzunehmen. Fände das Zusammentreten der optischen Axen an der ersten Mittellinie, der Axe a statt, so könnte das spätere Auseinandergehen nicht in der Ebene (100), sondern nur in (001) zu Stande kommen. Demnach muss das Kleinerwerden des Winkels des KNa-Salzes auf denjenigen an der zweiten Mittellinie, d. h. nicht auf den spitzen von 76^0, sondern auf den stumpfen bezogen werden. In diesem letzteren herrscht aber von vornherein die Dispersion $\varrho < v$ und ist also eine Umkehrung derselben aus $\varrho > v$ ausgeschlossen. Für das NH_4-Salz hat auch Herr Wyrouboff (Bull. soc. minér. de Fr. 1884, 7, 8) über Brechungsexponenten und Winkel der optischen Axen neue Messungen veröffentlicht. Letztere Werthe weichen von den obigen etwas ab. — [2]) N. Jahrb. f. Miner. 1891, 2, 12.

(in Luft) für vier verschiedene Farben an Krystallen sowohl der beiden reinen Verbindungen, als auch von fünf Mischungen gemessen, ist aber leider nicht in der Lage gewesen, die Mengenverhältnisse der beiden Componenten in den Mischungen zu ermitteln.

Wiederum ist es Herrn H. Dufet[1]) zu danken, dass er es unternommen hat, durch systematisches Studium der isomorphen Mischungen in optischer Beziehung der bis dahin nur in allgemeinen Zügen behandelten Frage auf den Grund zu kommen. Seine sorgfältigen Forschungen gestatteten ihm ein Gesetz abzuleiten, welches, allem Anscheine nach, sich nicht, wie er ursprünglich meinte, nur auf einen speciellen Fall bezieht, sondern auch eine weitergehende Gültigkeit beanspruchen darf. Seine Beobachtungen betreffen sowohl die Variation des mittleren Brechungsexponenten, als auch des Winkels der optischen Axen im Zusammenhang mit den Aenderungen in der Zusammensetzung isomorpher Mischungen. Eine ähnliche Ableitung lieferte Herr Er. Mallard[2]), indem er das experimentelle Material den Arbeiten des Herrn G. Wyrouboff entlehnte, welcher es bis dahin zum kleinsten Theile veröffentlicht hatte[3]).

Herr Dufet wählte zu seinen Versuchen in einem Falle die Salze $MgSO_4 . 7H_2O$ und $NiSO_4 . 7H_2O$, in dem anderen wiederum das erstere und $ZnSO_4 . 7H_2O$, also Verbindungen, bei welchen die optische Orientirung (d. h. die Lage der Ebene der optischen Axen, diejenige der ersten Mittellinie, sowie der Charakter der Doppelbrechung) eine ebenso vollkommen entsprechende ist, wie die chemische Constitution und bei denen auch die geometrischen Eigenschaften mit einander beinahe übereinstimmen. Das Gesetz, zu welchem Herr Dufet gelangte, lautet:

„Die Differenzen zwischen den Brechungsexponenten einer Mischung zweier isomorpher Salze und denjenigen der Componenten verhalten sich umgekehrt wie die Anzahl der in der Mischung enthaltenen Aequivalente beider Salze.“ Dasselbe ist eine Folgerung des Gesetzes von Gladstone über das Brechungsvermögen und lässt sich mit der Formel

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}$$

ausdrücken, wo N, n, n' beziehungsweise die Brechungsexponenten der Mischung und der beiden Componenten, p und p' die Molekulargewichte der letzteren bedeuten. Bezeichnet man als Molekulargewicht der Mischung dasjenige Gewicht, in welchem ein Gewicht $SO_4 . 7H_2O$, d. h. 222 enthalten ist, so würde die Curve, deren Abscissen die Molekulargewichte und deren Ordinaten die Brechungsexponenten wiedergeben, eine Gerade sein.

---

[1]) Bull. soc. minér. de Fr. 1878, **1**, 58; 1879, **2**, 140; 1880, **3**, 180 u. 194 und Compt. rend. 1878, **86**, 880; 1880, **91**, 286. — [2]) Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 3. — [3]) Bull. soc. minér. de Fr. 1879, **2**, 91 u. 170.

Gehalt in Procenten		Molekular-gewicht	Mittlere Brechungexponenten für die Linie *D*		
Mg-Salz	Ni-Salz		beobachtet	berechnet	Differenz
100	0	246	1,4554	—	—
71,65	28,35	255,02	1,4645	1,4641	+ 0,0004
59,3	40,7	259,16	1,4675	1,4681	— 0,0006
46,1	53,9	263,74	1,4720	1,4725	— 0,0005
28,05	71,95	270,24	1,4790	1,4788	+ 0,0002
20,9	79,1	272,94	1,4830	1,4815	+ 0,0015
0	100	281,04	1,4893	—	—

Um dasselbe Gesetz an dem Winkel der optischen Axen zu prüfen, berechnete Herr Dufet diesen letzteren auf bekanntem Wege aus den drei Brechungsexponenten, welche er für die beiden Verbindungen $MgSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 7H_2O$[1]) von Neuem mit grosser Genauigkeit bestimmte. Die Axenwinkel der Mischungen folgten aus den für diese durch Interpolation abgeleiteten Brechungsexponenten, unter Zugrundelegung derjenigen der reinen Salze und unter Annahme einer Proportionalität in der Variation derselben mit der Variation der Zusammensetzung. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Natriumlicht.

Gehalt in Procenten		Molekularverhältn.		Axenwinkel		
Mg-Salz	Zn-Salz	Mg-Salz	Zn-Salz	gemessen	berechnet	Differenz
100	0	100	0	78° 18′ 0″	—	—
78,20	21,80	80,8	19,2	76° 55′ 30″	76° 58′ 0″	+ 2′ 30″
72,43	27,57	75,5	24,5	76° 36′	76° 37′	+ 1′
38,96	61,04	42,75	57,25	74° 15′	74° 16′	+ 1′
37,20	62,80	40,95	59,05	74° 9′	74° 8′ 40″	— 0′ 20″
26,69	73,31	29,8	70,2	73° 16′	73° 17′ 20″	— 1′ 20″
0	100	0	100	70° 53′	—	—

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist, wie man sieht, eine so vollkommene, dass genaue Messungen des Winkels der

[1]) In einem von Herrn A. Fock verfassten Referat über diese Arbeit (Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 598) heisst es: „als Material diente wiederum $MgSO_4$ und $ZnSO_4$". Der den Salzen zukommende Gehalt von $7H_2O$ ist ausgelassen und das „wiederum" beruht auf einem Versehen, denn bei der ersten Arbeit des Herrn Dufet war das zweite Salz nicht das Zn-, sondern das Ni-Sulfat. Die einigermaassen ablehnende Kritik des Referenten ist durchaus unberechtigt und die Behauptung, dass die Proportionalität zwischen den krystallographischen Constanten und der chemischen Zusammensetzung der Mischungen „schon längst ausgesprochen und bewiesen" sei, ohne Anführung von Belegen nicht beweisend.

optischen Axen dazu verwerthet werden können, um mit grosser Annäherung die Zusammensetzung einer Mischung von zwei isomorphen Körpern im engeren Sinne oder im Sinne Mitscherlich's zu ermitteln. Dieses Weges hat sich denn auch Herr Dufet, wie nachträglich bemerkt werden mag, bei seinen auf S. 171 wiedergegebenen Untersuchungen mit Erfolg bedient.

In einer anderen Weise hat Herr Er. Mallard die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der isomorphen Mischungen und den optischen Constanten derselben zum Ausdruck gebracht. Seine Untersuchung erstreckt sich auf die Mischungen von K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ einerseits, und von K_2SO_4 und K_2CrO_4 andererseits. Durch die Beobachtungen des Herrn Wyrouboff und Anderer, sowie die von Herrn Mallard ausgeführte Berechnung der Brechungsexponenten ist für diese drei Salze folgendes optische Verhalten festgestellt:

	Ebene der opt. Axen	1. Mittellinie	Optisches Schema	Brechungsexponenten f. Roth		
K_2SO_4	(100)	c	$\mathfrak{b}\,\mathfrak{a}\,\mathfrak{c}$	1,4928	1,49144	1,4959
$(NH_4)_2SO_4$ . . .	(010)	a	$\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}\,\overset{+}{\mathfrak{a}}$	1,5303	1,5209	1,5185
K_2CrO_4	(100)	b	$\overset{+}{\mathfrak{b}}\,\underset{-}{\mathfrak{a}}\,\mathfrak{c}$	1,7220	1,6873	1,7305

Bezeichnet man mit Herrn Mallard mit $\mathfrak{a}_k$, $\mathfrak{b}_k$, $\mathfrak{c}_k$ bezw. $\mathfrak{a}_a$, $\mathfrak{b}_a$, $\mathfrak{c}_a$ die drei Elasticitätsaxen für das Kalium- bezw. Ammoniumsalz, so würden ihrer Richtung nach einander entsprechen: $\mathfrak{a}_k$ und $\mathfrak{b}_a$, $\mathfrak{b}_k$ und $\mathfrak{c}_a$, $\mathfrak{c}_k$ und $\mathfrak{a}_a$; bezeichnet man ferner mit m_k und m_a die Mengen der beiden in der Mischung enthaltenen Salze und mit $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ die Elasticitätsaxen der Mischkrystalle, so erhält man nach dem genannten Forscher die Ausdrücke[1]):

$$\mathfrak{A}^2 = m_k \mathfrak{a}_k^2 + m_a \mathfrak{b}_a^2$$
$$\mathfrak{B}^2 = m_k \mathfrak{b}_k^2 + m_a \mathfrak{c}_a^2$$
$$\mathfrak{C}^2 = m_k \mathfrak{c}_k^2 + m_a \mathfrak{a}_a^2,$$

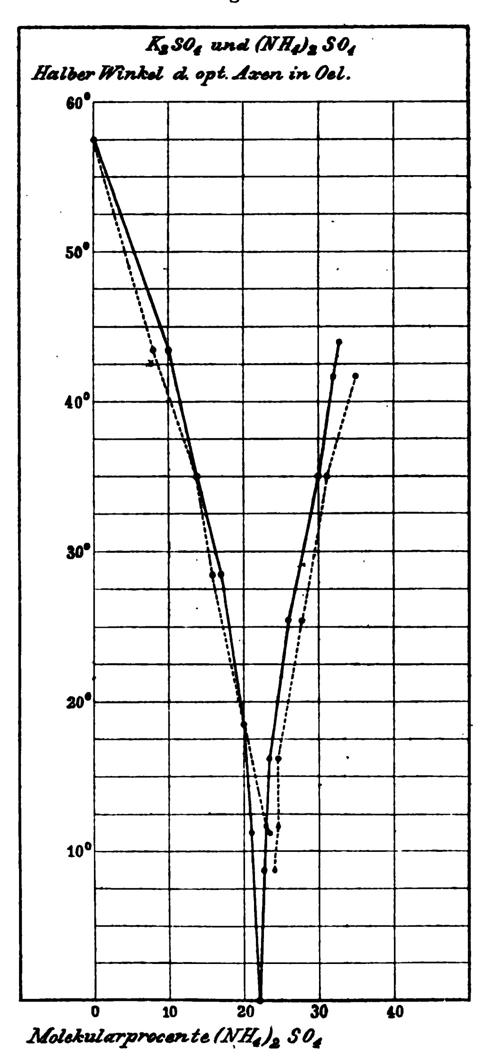
mit deren Hülfe sich aus dem beobachteten Winkel der optischen Axen (in Oel) die in der Mischung enthaltenen Mengen beider Salze berechnen lassen. Es sei noch bemerkt, das die beiden genannten Salze sich ähnlich wie die Seignettesalze verhalten, indem die Axen beim K-Salze um die zweite Mittellinie (Axe b) immer näher zusammenrücken, je mehr NH_4-Salz zugesetzt wird, um dann in der Ebene (001) aus einander zu gehen. Bei noch weiterem Zusatz des zweiten Salzes wächst der Winkel um die Normale zu (010) so sehr, dass sie erste Mittellinie zu sein aufhören und diese Eigenschaft an die Axe a abgeben müsste. Um diese letztere müssten die optischen Axen zunächst wieder zusammentreten, dann in der Ebene (010) auseinander gehen, damit schliesslich die optische

---

[1]) Vergl. auch Herrn Mallard's: Explication des phénomènes optiques anomaux in Ann. des Mines 1876 [7], 10, 176 ff.

Orientirung des NH_4-Salzes erreicht wird. Die nachfolgende Zusammenstellung bezieht sich auf die Verhältnisse, die dem ersten Stadium des

Fig. 2.



geschilderten Vorganges entsprechen, da das zweite erst bei einem 30 Gew.-Proc. übersteigenden Gehalt an NH_4-Salz eintritt, indessen wegen der verworrenen Krystallisationen nicht beobachtet werden konnte.

Procente NH_4-Salz in der Mischung	Zahl der Molekel NH_4-Salz			H roth (halb. Axenwinkel in Oel für rothes Licht)	Ebene der optischen Axen
	in 100 Molek. d. Mischung	berechn. a. d. Axenwinkel	Differenz		
0	0	—	—	58° 13′	(100)
6,3	7,82	10	— 2,18	42° 52′	"
10,4	13,27	13,70	— 0,43	35° 8′	"
12,4	15,72	17	— 1,28	28° 10′	"
15,6	19,59	20	— 0,41	18° 22′	"
18,6	23,14	21	+ 2,14	11° 15′	"
18,7	23,26	22,5	+ 0,76	8° 47′	(001)
19,4	24,09	22,75	+ 1,34	11° 47′	"
19,58	24,30	23,5	+ 0,80	16°	"
22,34	27,49	26	+ 1,49	25° 32′	"
25,29	30,84	30	+ 0,84	35°	"
28,57	34,52	32,7	+ 1,82	41° 45′	"

Die Uebereinstimmung ist eine ziemlich angenäherte (vergl. Fig. 2 a. v. S.), wenn man berücksichtigt, dass eine geringe Differenz in einem der Brechungsexponenten einen erheblichen Unterschied im Axenwinkel bewirken kann[1]).

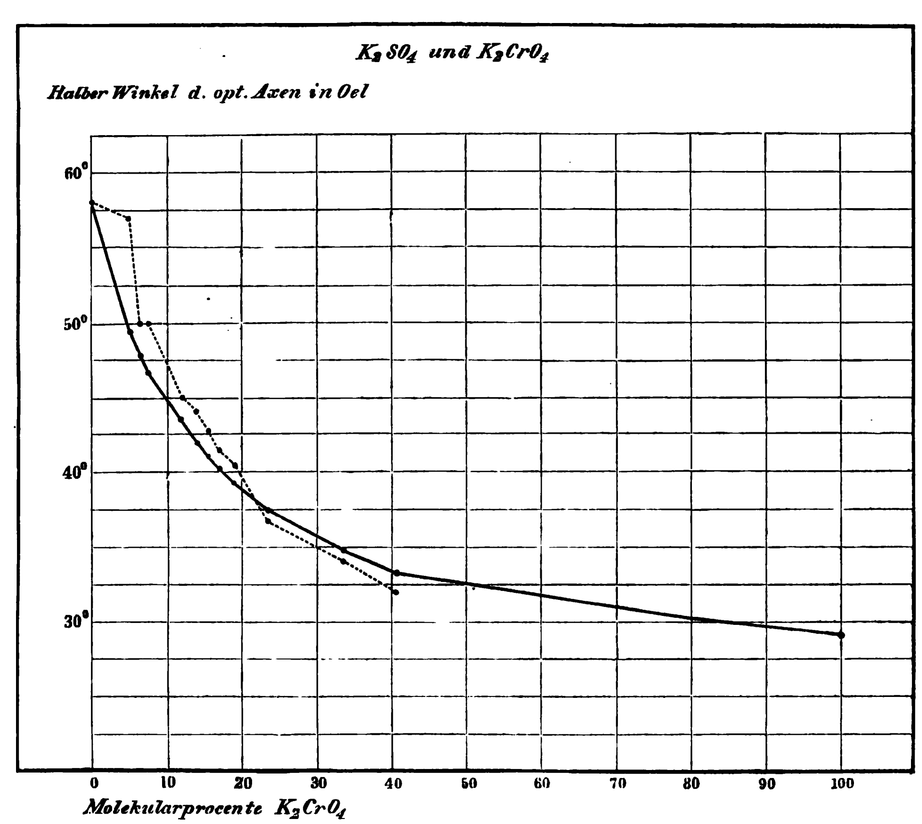
Für die Mischungen von K_2SO_4 und K_2CrO_4 wurden nicht, wie in dem soeben erörterten Falle, die Zusammensetzungen, sondern die Axenwinkel berechnet und mit den gefundenen verglichen. Die Untersuchung der Mischkrystalle von Kalium-Sulfat und Chromat ergab:

Proc. K_2CrO_4	Molekel K_2CrO_4 auf 100	Winkel einer optischen Axe mit der Normale zu (010) in Oel für Roth		
		beobachtet	berechnet	Differenz
0	0	57° 53′	—	—
5,47	4,93	57°	49° 48′	+ 7° 12′
7,24	6,53	50° 12,5′	47° 48′	+ 2° 24′
8,15	7,36	50°	46° 40′	+ 3° 20′
13,12	11,91	45°	43° 24′	+ 1° 36′
15,43	14,04	44°	42° 12′	+ 1° 48′
17,01	15,50	42° 15′	41° 6′	+ 1° 9′
18,74	17,10	41° 30′	40° 24′	+ 1° 6′
20,64	18,88	40° 30′	39° 18′	+ 1° 12′
25,28	23,25	36° 45′	37° 30′	— 0° 45′
36,14	33,62	34°	34° 42′	— 0° 42′
43,26	40,55	31° 40′	33° 20′	— 1° 40′
100	100	29° 25′	—	—

[1]) Als Beispiel mag das von Herrn Mallard angeführte gelten (Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 7): wird für α beim Kaliumsulfat 1,4911 angenommen, so ergiebt sich unter sonst gleichen Grundwerthen der halbe wahre Winkel der optischen Axen $V = 37^0\,52'$ statt $33^0\,32'$, welchem letzteren der Werth 1,49144 entspricht.

Die weniger befriedigende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung in dieser Reihe führt Herr Mallard auf die sehr unvollkommene Bestimmung der zu Grunde gelegten Werthe zurück (vergl. auch die Fig. 3). Endlich hat derselbe Forscher mit Hülfe seiner Formeln

Fig. 3.



auch die Beobachtungen des Herrn Dufet am $MgSO_4 . 7 H_2O$ und $NiSO_4 . 7 H_2O$ berechnet und ebenso gute Werthe erhalten, wie sie die Formel des letztgenannten geliefert hat:

Procente $NiSO_4 . 7 H_2O$	Brechungsexponenten		
	Dufet beobachtet	Dufet berechnet	Mallard berechnet
0	1,4554	—	—
28,35	1,4645	1,4641	1,4644
53,9	1,4720	1,4725	1,4731
79,1	1,4830	1,4815	1,4817
100	1,4893	—	—

Aehnliche Versuche hat auch Herr A. Fock[1]) angestellt und zwar mit folgenden Salzpaaren: Kalium- und Thalliumalaun; Strontium- und Bleihyposulfat; Magnesiumsulfat und -chromat. Die Resultate derselben entsprechen indessen nur zum Theil denjenigen, welche die Herren Dufet und Mallard erzielten.

$K_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$ und $Tl_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$.

Molekel Tl-Alaun auf 100 Mol. der Mischung	Brechungsexponent n_D		Berechnet n. d. Beob. v. Soret
	beobachtet	berechnet nach Dufet	
0	1,4557	—	(1,45645)
9,3	1,4602	1,4588	1,4603
14,3	1,4627	1,4604	1,4623
32,7	1,4700	1,4665	1,4699
57,8	1,4764	1,4748	1,4802
71,4	1,4847	1,4793	1,4857
78,4	1,4867	1,4816	1,4886
85,8	1,4926	1,4841	1,4918
88,0	1,4927	1,4848	1,4926
100	1,4888	—	(1,49748)

Schon auf den ersten Blick fällt es bei Betrachtung der beobachteten Werthe auf, dass derjenige für den Tl-Alaun sich in die Reihe nicht fügt und die sonst gleichmässig verlaufende Curve noch vor ihrem Ende das Maximum erreicht, um dann plötzlich abzufallen. Durch die Bestimmungen von Herrn Ch. Soret[2]) und die Neuberechnung, welche Herr Dufet[3]) auf Grund derselben durchführte, zeigte es sich dann auch, dass die von Herrn Fock betonte Abweichung seiner Beobachtungen von dem Dufet'schen Gesetz lediglich eine Folge der ungenauen Bestimmung des Brechungsexponenten des Thalliumalauns war. Herr Soret fand nämlich für

$$K_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad n_D = 1,45645$$
$$Tl_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad " = 1,49748,$$

so dass sich für die von Herrn Fock untersuchten Mischungen die in der letzten Verticalspalte befindlichen Werthe ergeben (die beiden Grundwerthe sind eingeklammert angegeben), deren Uebereinstimmung mit der Beobachtung als recht befriedigend bezeichnet werden darf.

Für das Strontiumhyposulfat $SrS_2O_6 . 4 H_2O$ und das Bleihyposulfat $PbS_2O_6 . 4 H_2O$ hat Herr Fock die von Herren Topsöe und Christiansen beobachteten Brechungsexponenten zu Grunde gelegt und eine Uebereinstimmung seiner Beobachtungen an den Mischungen mit den nach dem

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 583 bis 608. — [2]) Compt. rend. 1884, 99, 867 und Arch. sc. phys. nat. (Genève) 1884 [3], 12, 553 bis 584 (speciell 578). Der Verfasser untersuchte übrigens auch eine Mischung von Ammonium- und Kaliumalaun und erhielt Zahlen, welche dem Dufet'schen Gesetze gehorchen. — [3]) Compt. rend. 1884, 99, 990.

Dufet'schen Gesetze abgeleiteten Werthen erzielt, während die etwas grösseren Abweichungen bei den zwei letzten Mischungen auf Beimengungen von $CaS_2O_6 . 4H_2O$ zurückgeführt werden dürften.

Procente $PbS_2O_6 . 4H_2O$	ω_D		ε_D	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0	1,5296	—	1,5252	—
6,5	1,5372	1,5365	1,5334	1,5335
14,1	1,5448	1,5444	1,5434	1,5429
16,6	1,5473	1,5471	1,5469	1,5464
17,9	1,5479	1,5486	1,5477	1,5482
21,0	1,5517	1,5528	1,5521	1,5531
45,0	1,5770	1,5771	1,5826	1,5824
73,1	1,6064	1,6067	1,6182	1,6187
78,2	1,6127	1,6121	1,6231	1,6252
86,4	1,6202	1,6186	1,6352	1,6362
100	1,6351	—	1,6531	—

Weniger befriedigend fielen die Vergleiche zwischen Beobachtung und Rechnung bei den Mischungen des Sulfats und Chromats des Magnesiums $MgSO_4 . 7H_2O$ bezw. $MgCrO_4 . 7H_2O$ aus. Herr Dufet[1]) erklärt indessen die Differenzen durch den Umstand, dass die Mischkrystalle nicht einheitlich sind, was er durch die Thatsache belegt, dass Herr Fock selbst bei einer Mischung mit 43,7 Molekel Chromat für β_D mit Hülfe zweier Prismen den Werth 1,5092 bezw. 1,5007 und mit Hülfe des Refractometers 1,4934 erhielt.

Molekel Chromat in 100 Mol. der Mischung	α_D		β_D		γ_D		$2V_D$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0	1,4319	—	1,4549	—	1,4602	—	51° 28′	51° 5′
5,2	1,4353	1,4368	1,4579	1,4598	1,4635	1,4658	53° 32′	53° 8′
15,8	1,4388	1,4460	1,4618	1,4699	1,4666	1,4772	53° 58′	57° 3′
18,5	1,4408	1,4484	1,4632	1,4725	1,4697	1,4801	55° 40′	57° 24′
31,6	1,4457	1,4601	1,4727	1,4850	1,4844	1,4943	57° 16′	62° 4′
35,9	1,4543	1,4639	1,4778	1,4890	1,4881	1,4989	60° 14′	63° 24′
43,7	1,4632	1,4709	1,4934	1,4965	—	1,5073	69° 52′	65° 8′
100	1,5211	—	1,5500	—	1,5680	—	75° 28′	—

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des Dufet'schen Gesetzes lieferte Herr Th. Hiortdahl[2]) durch seine Untersuchung des

[1]) Compt. rend. 1884, **99**, 992. — [2]) Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882, Nr. 7 (Sonderabdruck).

optischen Verhaltens der isomorphen Mischungen des Manganpikrats $Mn[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 . 5H_2O$ und des Eisenpikrats $Fe[C_6H_2(NO_2)_3 . O]_2 . 5H_2O$, welche durchaus ähnliche geometrische Constanten aufweisen (vgl. S. 102).

Die optischen Eigenschaften beider Salze sind folgende:

	Mn-Salz			Fe-Salz		
	Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht	Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht
Ebene d. opt. Axen	100	010	010	100	100	010
Opt. Orientirung	b c $\underline{a}$	c b $\underline{a}$	c b $\underline{a}$	b c $\underline{a}$	b c $\underline{a}$	c b $\underline{a}$
Axenw. in Luft (2 E)	41° 53′	15° 30′	57° 13′	50° 16′	24° 48′	46° 54′

Bei den isomorphen Mischungen wurde beobachtet:

Zusammensetzung		$2E_{Li}$		$2E_{Tl}$	
Proc. Mn-Salz	Proc. Fe-Salz	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
—	100	50° 16′	—	46° 54′	—
27,06	72,94	47° 47′	47° 58′	49° 37′	49° 41′
42,14	57,86	46° 58′	46° 44′	50° 50′	51° 15′
63,62	36,38	44° 50′	44° 56′	53° 43′	53° 31′
68,76	31,24	44° 37′	44° 30′	54 3,5′	54° 5′
100	—	41° 53′	—	57° 13′	—

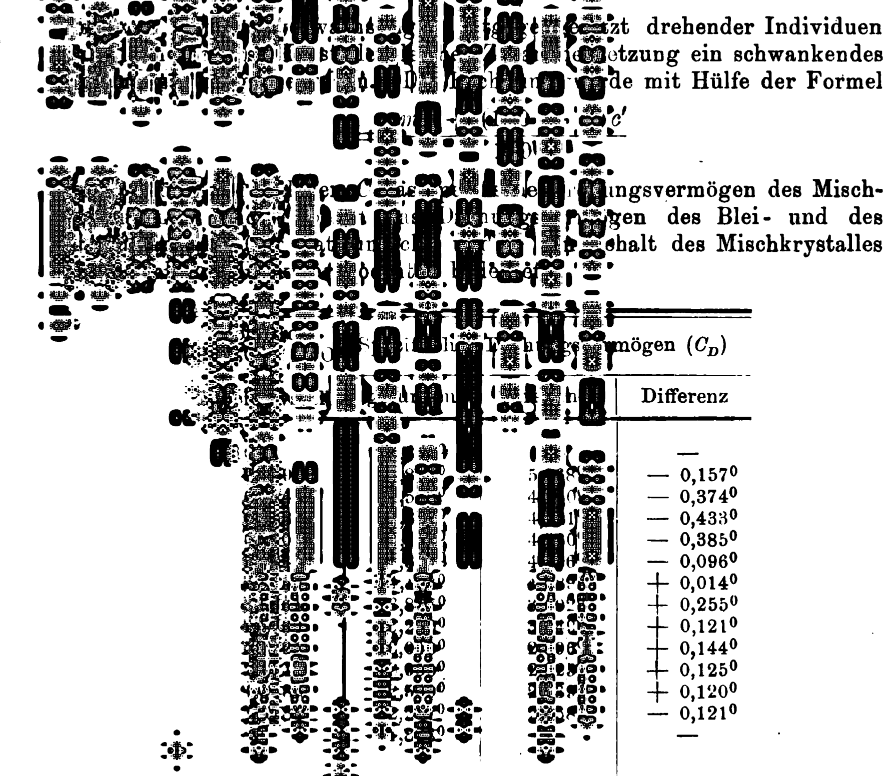
Für Na-Licht ist die letzte Mischung optisch einaxig, während die drei ersten mit dem Fe-Salz gleiche Orientirung zeigen.

An die vorstehenden Beobachtungen über die Beziehungen der Brechungsexponenten und des Axenwinkels der Mischkrystalle zu der Zusammensetzung der letzteren, mit anderen Worten über die Proportionalität der optischen Constanten zu den Mischungsverhältnissen reiht sich eine Arbeit des Herrn G. Bodländer[1]) an über die Beziehungen des Drehungsvermögens circularpolarisirender Mischkrystalle zu ihrer Zusammensetzung. Die zur Untersuchung gelangten Mischkrystalle bestanden aus Strontium- und Blei-Dithionat (-Hyposulfat) und gestatteten festzustellen, dass „das durchschnittliche Drehungsvermögen einer Anzahl Krystalle gleicher Zusammensetzung im Allgemeinen mit steigendem Bleigehalte zunimmt, und zwar annähernd proportional der Anzahl der in die Verbindung eintretenden Molekel des Bleidithionates“. Die Resultate wurden freilich theilweise durch den Umstand getrübt, dass die Mischkrystalle der beiden Hyposulfate die gleiche Neigung wie diese selbst

---

[1]) Ueber das optische Drehungsvermögen isomorpher Mischungen aus den Dithionaten des Bleis und des Strontiums. Inaug.-Diss. Breslau 1882; vergl. auch Auszug in Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 309.

[illegible] zt drehender Individuen [illegible] etzung ein schwankendes [illegible] de mit Hülfe der Formel



[illegible] ngsvermögen des Misch- [illegible] gen des Blei- und des [illegible] halt des Mischkrystalles [illegible]

[illegible] mögen (C_D)	Differenz
[illegible]	—
[illegible]	— 0,157°
[illegible]	— 0,374°
[illegible]	— 0,433°
[illegible]	— 0,385°
[illegible]	— 0,096°
[illegible]	+ 0,014°
[illegible]	+ 0,255°
[illegible]	+ 0,121°
[illegible]	+ 0,144°
[illegible]	+ 0,125°
[illegible]	+ 0,120°
[illegible]	— 0,121°
[illegible]	—

[illegible] krystalle hat eine andere [illegible] icht neuerdings eine her- [illegible] der Echtheit isomorpher [illegible] Herr Gustav Tschermak [illegible] pathgruppe [1]) darauf hin- [illegible] hkrystallen eine Function [illegible] und sich mit Hülfe der

[illegible]

[illegible] gen der Componenten A [illegible] $\left(\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{specif. Gewicht}}\right)$ dar- [illegible] er denselben Gegenstand. [illegible] s Herrn O. Pettersson [illegible] lcher der Nachweis ge-

[illegible] 6 ff. — [2]) Ber. chem. Ges.

führt wird, dass die Molekularvolume der Mischungen sich aus denjenigen der Componenten berechnen lassen, sobald deren Mengen in der Mischung bekannt sind, da das Volum sich der Zusammensetzung proportional verändert. Zu den Versuchen dienten einerseits die Salze $K_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ und $K_2Al_2(SeO_4)_4 . 24H_2O$, andererseits $Li_2SO_4 . H_2O$ und $LiSeO_4 . H_2O$. — Auf diesem Gebiete that sich aber in den letzten

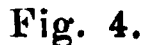
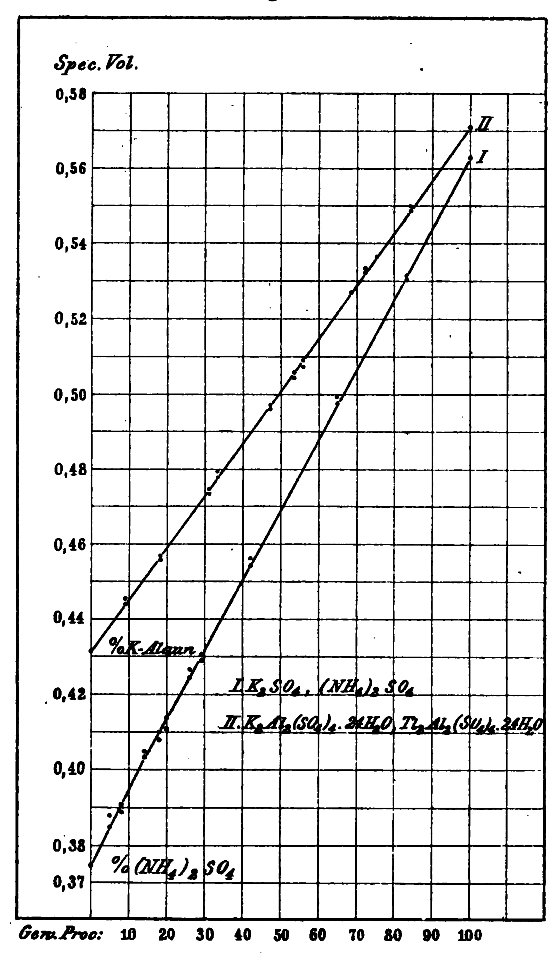


Fig. 4.



Jahren namentlich Herr J. W. Retgers im Haag hervor, indem er es unternahm, in einer Reihe mit bewunderungswürdiger Ausdauer und mustergültiger Sorgfalt durchgeführter Arbeiten[1]) die zwischen dem

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 497 bis 561; 1889, **4**, 593 bis 630; 1890, **5**, 436 bis 466; 1890, **6**, 193 bis 236. N. Jahrb. f. Miner. 1891, **2**, 132 bis 160 und 276 bis 278.

specifischen Gewichte und der Zusammensetzung der Mischkrystalle bestehenden gesetzmässigen Beziehungen zu erforschen. Die specifischen Gewichte bestimmte er mit der nach vielen Richtungen hin vervollkommneten Methode des Schwebens in einer schweren Flüssigkeit und bediente sich hierbei mit Erfolg und unter Erlangung denkbar genauer Resultate des von Herrn R. Brauns[1]) zu diesem Zwecke in Vorschlag gebrachten Methylenjodids, CH_2J_2 (spec. Gew. = 3,3), zu dessen Verdünnung Benzol oder Xylol verwendet wurde[2]). Als Resultat der zahlreichen Versuche ergaben sich die Ausdrücke:

$$S = \frac{s_2 - s_1}{100} a_v + s_1$$

und

$$V = \frac{v_2 - v_1}{100} a_g + v_1.$$

In denselben sind S und V das specifische Gewicht bezw. das specifische Volum $\left(V = \frac{1}{S}\right)$ der Mischkrystalle, s_1 und s_2 die specifischen Gewichte, v_1 und v_2 die specifischen Volume der Componenten, welche an der Zusammensetzung der Mischkrystalle sich entweder mit den Volummengen $(100 - a_v)$ und a_v oder mit den Gewichtsmengen $(100 - a_g)$ und a_g betheiligen. Somit kann die Zusammensetzung entweder in Volumprocenten und specifischen Gewichten oder in specifischen Volumen und Gewichtsprocenten zum Ausdruck gebracht werden. Die nachstehenden Tabellen liefern den unzweifelhaftesten Nachweis einer einfachen Gesetzmässigkeit.

Isomorphe Reihe, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ [3]) (vgl. nebenst. Fig. 4).

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $(NH_4)_2SO_4$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
0	—	2,666	—	—	0,3751	—
5,45	2,594	2,574	— 0,020	0,3855	0,3885	+ 0,0030
8,33	2,560	2,578	+ 0,018	0,3906	0,3879	— 0,0027
15,03	2,477	2,474	— 0,003	0,4037	0,4042	+ 0,0005
18,45	2,440	2,451	+ 0,011	0,4098	0,4080	— 0,0018
20,55	2,417	2,432	+ 0,015	0,4138	0,4112	— 0,0026
26,47	2,353	2,342	— 0,011	0,4250	0,4270	+ 0,0020
29,30	2,322	2,323	+ 0,001	0,4307	0,4305	— 0,0002
42,67	2,195	2,187	— 0,008	0,4556	0,4572	+ 0,0016
65,35	2,005	2,004	— 0,001	0,4988	0,4990	+ 0,0002
83,37	1,878	1,883	+ 0,005	0,5324	0,5311	— 0,0013
100	—	1,774	—	—	0,5636	—

[1]) N. Jahrb. f. Miner. 1886, 2, 72. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 289 bis 315; 1889, 4, 189 bis 205. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 510 bis 524.

Isomorphe Reihe, $K_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$, $Tl_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ [1]) (vgl. Fig. 4 a. S. 184).

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. Kaliumalaun	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
0	—	2,318	—	—	0,4314	—
9,62	2,248	2,246	— 0,002	0,4448	0,4452	+ 0,0004
19,32	2,182	2,190	+ 0,008	0,4583	0,4566	— 0,0017
31,15	2,106	2,110	+ 0,004	0,4748	0,4739	— 0,0009
30,98	2,105	2,109	+ 0,004	0,4751	0,4742	— 0,0009
33,70	2,090	2,070	— 0,020	0,4785	0,4831	+ 0,0046
47,13	2,012	2,015	+ 0,003	0,4970	0,4963	— 0,0007
53,86	1,975	1,985	+ 0,010	0,5063	0,5038	— 0,0025
56,16	1,962	1,966	+ 0,004	0,5097	0,5086	— 0,0011
68,43	1,898	1,898	0	0,5269	0,5269	0
72,42	1,878	1,877	— 0,001	0,5325	0,5328	+ 0,0003
75,18	1,864	1,864	0	0,5365	0,5365	0
84,54	1,820	1,821	+ 0,001	0,5494	0,5491	— 0,0003
100	—	1,752	—	—	0,5708	—

Isomorphe Reihe, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$ [2]).

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
0	—	2,033	—	—	0,4919	—
13,48	1,985	1,984	— 0,001	0,5038	0,5040	+ 0,0002
20,29	1,961	1,962	+ 0,001	0,5100	0,5097	— 0,0003
28,75	1,932	1,935	+ 0,003	0,5176	0,5168	— 0,0008
40,90	1,893	1,893	0	0,5283	0,5283	0
51,59	1,859	1,860	+ 0,001	0,5379	0,5376	— 0,0003
58,52	1,838	1,827	— 0,011	0,5441	0,5473	+ 0,0032
73,76	1,794	1,797	+ 0,003	0,5574	0,5565	— 0,0009
90,43	1,747	1,755	+ 0,008	0,5724	0,5698	— 0,0026
100	—	1,721	—	—	0,5811	—

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 524 bis 534. — [2]) Ibid. 1890, 6, 235 bis 236.

Isomorphe Reihe, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2.6H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$[1]).

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2.6H_2O$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
0	—	1,865	—	—	0,5362	—
9,80	1,850	1,843	— 0,007	0,5406	0,5426	+ 0,0020
17,76	1,838	1,836	— 0,002	0,5441	0,5447	+ 0,0006
32,22	1,816	1,812	— 0,004	0,5506	0,5519	+ 0,0013
34,56	1,813	1,813	0	0,5516	0,5516	0
51,42	1,788	1,785	— 0,003	0,5593	0,5602	+ 0,0009
61,77	1,773	1,770	— 0,003	0,5640	0,5650	+ 0,0010
71,99	1,759	1,760	+ 0,001	0,5685	0,5682	— 0,0003
78,26	1,750	1,747	— 0,003	0,5714	0,5724	+ 0,0010
90,00	1,734	1,731	— 0,003	0,5767	0,5777	+ 0,0010
100	—	1,721	—	—	0,5811	—

Trägt man die erhaltenen Werthe jeder dieser Reihen in ein Coordinatensystem ein, in der Weise, dass die Abscissen allemal die Gewichtsprocente und die Ordinaten die specifischen Volume darstellen, so erhält man jedesmal eine stetig verlaufende Gerade. Herr Retgers hat übrigens an zwei Beispielen, den Dihydrophosphaten des Kaliums und Ammoniums, KH_2PO_4 und $NH_4.H_2PO_4$[2]), und an den Chloraten des Kaliums und Thalliums, $KClO_3$ und $TlClO_3$[3]), zu zeigen vermocht, dass echt isomorphe Körper nicht immer ununterbrochene Mischungsreihen zu liefern die Neigung haben, dass vielmehr die Gerade nur an den beiden Enden thatsächlich besteht, in der Mitte aber durch eine grosse, von Zwischengliedern nicht ausgefüllte Lücke unterbrochen wird. So gelingt es bei den soeben genannten Phosphaten nur Mischungen zu erhalten, welche 100 bis 80 Proc. Kaliumsalz auf 0 bis 20 Proc. Ammoniumsalz und 20 bis 0 Proc. des ersteren auf 80 bis 100 des zweiten enthalten, nicht aber die Zwischenstufen von etwa 75 bis 25 Proc. des K-Salzes auf 25 bis 75 des Am-Salzes. Die Mischungen von $KClO_3$ und $TlClO_3$ enthalten entweder 0 bis 36,30 oder 97,93 bis 100 Molekularprocent des ersten Salzes. Zwischen 36,30 und 97,93 Proc. besteht aber eine gewaltige Lücke von beinahe 62 Molekularprocent!

Es muss diese merkwürdige Erscheinung jedenfalls als eine Ausnahme bei den echten isomorphen Mischungen angesehen werden, während bei den Mischungen isodimorpher Körper, wie aus den Erfahrungen, welche wir Herrn Retgers verdanken, hervorgeht, solche Lücken ziemlich allgemein zu beobachten sind.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 235 bis 236. — [2]) Ibid. 1889, **3**, 536 und 554. — [3]) Ibid. 1890, **5**, 449, ferner bei Bakhuis Roozeboom, ibid. 1891, **8**, 513 und 531 und nach einer gütigen briefl. Mittheilung des Herrn Retgers.

Man sieht aus den Untersuchungen des Herrn Retgers, dass die sich mischenden isomorphen Körper in die Mischung mit ihren unveränderten Eigenschaften eintreten und die specifischen Gewichte bezw. Volume der Mischungen einen durchaus additiven Charakter aufweisen, geradeso wie es auf Grund der Untersuchungen der Herren Dufet, Mallard, Bodländer und Fock hinsichtlich der optischen Eigenschaften festgestellt worden ist. Herr Retgers konnte demnach die von ihm aufgefundene Gesetzmässigkeit in den Worten zusammenfassen:

„Bei isomorphen Mischungen herrscht eine Proportionalität zwischen specifischem Gewicht (resp. specifischem Volum) und chemischer Zusammensetzung."

Aus allen angeführten Fällen darf der Schluss gezogen werden, dass Mischkrystalle isomorpher Körper im engeren Sinne oder im Sinne Mitscherlich's sowohl in geometrischer, als auch in physikalischer Hinsicht ebensolche continuirliche Reihen liefern, wie in chemischer Beziehung. Die scheinbaren Abweichungen von dem Gesetze der Proportionalität aber lassen sich wohl auf Fehler in der Beobachtung zurückführen, deren Grund hauptsächlich in der Unvollkommenheit und in den Anomalieen des zur Untersuchung verwendeten Materials zu suchen ist.

Diese Proportionalität veranlasst nun Herrn Retgers zu folgender Definition des Isomorphismus:

„Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle continuirliche Functionen ihrer chemischen Zusammensetzung sind".

Er fügt hinzu:

„Wenn man also die Procente des einen Bestandtheils der verschiedenen Mischungen als Abscissen und die respectiven Grössen der physikalischen Eigenschaften als Ordinaten aufträgt, müssen die verschiedenen Punkte eine continuirlich verlaufende Curve bilden [1])".

Unter diesen Umständen wäre man gezwungen, und Herr Retgers hebt dies ausdrücklich hervor, auch die Reihe der triklinen Calcium-Natrium-Feldspathe (Plagioklase) trotz der abweichenden Zusammensetzung der beiden Endglieder — Albit, $NaAlSi_3O_8$, und Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$ — als eine „wirklich isomorphe" Reihe aufzufassen, nachdem die bekannte epochemachende Arbeit Max Schuster's [2]) die Continuirlichkeit der die optischen Eigenschaften darstellenden Curve erwiesen hatte. Nach den hier vertretenen Ansichten (vergl. S. 77) sind „wirklich isomorph" nur solche Körper, welche neben der von Herrn Retgers mit ausgezeichneter Präcision formulirten Bedingung, noch den weiteren beiden: von der analogen Krystallform und der entsprechenden chemischen Zusammensetzung genügen. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so stehen die mit der Fähigkeit Mischkrystalle zu liefern versehenen Körper, selbst wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle durch eine continuirliche Curve darstellbar sind, also auch die Plagioklase,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 552. — [2]) Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1880, 3, 117 bis 284.

nur im Verhältniss der Morphotropie zu einander. Dieser Standpunkt ist übrigens nicht neu; er hat bereits beredte Vertreter in Herrn Brögger[1]) und Herrn Hintze[2]) gefunden und durch die Darstellung morphotroper Mischkrystalle (vergl. S. 167) noch grössere Wahrscheinlichkeit, ja Sicherheit erlangt.

Herr Retgers hat neuerdings[3]) ein ausserordentlich ingeniöses und zweckmässiges Verfahren zur Beurtheilung von Isomorphie-Beziehungen zu verwerthen gelehrt, welches aber, leider, keine allgemeine Anwendbarkeit beanspruchen darf. Er benutzt farbige Verbindungen zur Herstellung von isomorphen Mischungen. Natürlich gelingt dies nur innerhalb gewisser Reihen isomorpher Substanzen, weil nicht in jeder solchen Reihe ein farbiges Glied ausfindig zu machen ist. Bei den Verbindungen vom Typus $\overset{I}{R}XO_4$[4]) sind es die Permanganate, speciell $KMnO_4$; in der Reihe vom Typus $\overset{I}{R}_2XO_4$ die Manganate, und zwar wiederum das Kaliumsalz, welche als Indices zur Beurtheilung der Mischbarkeit gute Dienste leisten. Es entstehen beim Zusammenbringen einer farblosen und einer farbigen Substanz einer isomorphen Gruppe je nach grösserem oder geringerem Gehalt des farbigen Körpers dunkler oder heller getönte farbige Mischungen. Manchmal ist ein und derselbe Krystall an seinen beiden Enden verschieden intensiv gefärbt und beweist die Allmählichkeit in der Mischbarkeit der isomorphen Substanzen. Während bei farblosen Körpern nur durch krystallographische, physikalische oder chemische, oft umständliche Messungen und Bestimmungen das Statthaben von intermediären Bildungen beurtheilt werden kann, verräth, bei Anwendung der eben erwähnten, ebenso einfachen wie leicht ausführbaren Methode, die Färbung und ihre mannigfaltigen Abstufungen das Zustandekommen einer Mischung. „Die Methode der farbigen Mischung ist so zu sagen ein äusserst empfindliches Reagens auf Isomorphismus, und weil die Farbe hier nicht in einem Maass, oder colorimetrisch durch Vergleichung, wie bei Flüssigkeiten auszudrücken ist, eine Art qualitativer Nachweis dieser Eigenschaft, während man sie durch das specifische Gewicht, die Brechungsexponenten etc. so zu sagen quantitativ nachweisen kann" (l. c. S. 8). Auf diesem Wege ist es dem genannten Forscher gelungen, die directe Isomorphie von

$KClO_4$, NH_4ClO_4, $RbClO_4$, $CsClO_4$, KJO_4, NH_4MnO_4 mit $KMnO_4$

und also auch unter sich nachzuweisen. Ebenso konnte erwiesen werden, dass die Salze des Na, Li und Ag nicht in dieselbe Reihe gehören. $AgClO_4$ ist nicht einmal mit $AgMnO_4$ isomorph, da es rhombisch ist, während letzteres monoklin krystallisirt. Sie sind aber wahrscheinlich isodimorph, denn es bilden sich Mischkrystalle, allerdings nur von rhombischer Gestalt und, wegen geringer Mengen des aufgenommenen Permanganats, von heller Farbe.

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 498. — [2]) „Ist ein wesentlicher Unterschied anzunehmen zwischen anorganischen und organischen Verbindungen rücksichtlich der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution?" Verh. Naturh. Ver. d. Rheinl. etc. 1884, **41**, 261. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 6 bis 75. — [4]) X bedeutet ein Element der zehnten isomorphen Reihe. Vergl. S. 115.

Mit K_2MnO_4 sind als isomorph erkannt worden:

K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, K_2SeO_4, Rb_2SeO_4, Cs_2SeO_4, K_2CrO_4, Rb_2CrO_4, Cs_2CrO_4; ferner: K_2WO_4, K_2MoO_4, die Manganate von Rb und Cs, die Tl-Salze der Schwefelsäure und Selensäure, das Ammoniumsulfat. Eine Mischbarkeit der drei letzten Salze mit K_2MnO_4 lässt sich übrigens nicht erreichen, weil die Thallosalze durch das Manganat (wie auch durch das Permanganat) in Thallisalze übergeführt werden und $(NH_4)_2SO_4$ sich zersetzt. Ebenso gehen die Osmiate in Perosmiate über. Isolirt stehen das monokline $(NH_4)_2SeO_4$, das nach Herrn Muthmann[1]) ebenfalls monokline $(NH_4)_2CrO_4$ und wahrscheinlich Tl_2CrO_4.

Die unter sich isomorphen Na_2SO_4, Ag_2SO_4, Na_2SeO_4, Ag_2SeO_4 sind mit Na_2MnO_4 wahrscheinlich nicht isomorph, dagegen gehört letzteres mit Na_2CrO_4 und Ag_2CrO_4 in eine Gruppe. Das Salz Ag_2MnO_4 scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Lithiumsalze der Schwefel-, Selen- und Chromsäure sind unter sich isomorph, hingegen, wenn auch ebenfalls rhombisch, wahrscheinlich nicht mit den Na- und Ag-Salzen. — Auf demselben Wege kam Herr Retgers zu der Ueberzeugung, dass Tellurate nicht in die Reihe der Sulfate u. s. w. gehören und das Tellur nicht in dieselbe Reihe mit dem Schwefel zu setzen ist (vergl. S. 106 und 110).

Herrn Retgers' maassgebende Arbeiten über das specifische Gewicht isomorpher Mischungen haben sicher nicht am wenigsten dazu beigetragen, dass andere Forscher an die Aufgabe schritten, das Verhalten dieser Körper nach anderen Richtungen hin zu studiren, namentlich im Hinblick auf ihr voraussichtlich gesetzmässiges Verhalten was Löslichkeit und Schmelz- oder Erstarrungspunkte angeht.

Die Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salzgemische sind früher nicht oft zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht worden. Ausser der bereits citirten Arbeit des Herrn Rammelsberg (S. 167) liegen im Wesentlichen nur noch die Beobachtungen C. von Hauer's[2]) und von Herrn Rüdorff[3]) vor. Wie werthvoll dieselben in vielen Beziehungen auch sind, erreichen sie nichts Verallgemeinerndes und führen nicht zur Erkennung einer Gesetzmässigkeit. — Im Anschluss an seine früheren Arbeiten über das Verhalten von Salzpaaren in Bezug auf ihre Löslichkeit, unternahm nunmehr Herr H. W. Bakhuis Roozeboom[4]) „eine allgemeine Uebersicht über die Gesetze zu geben, denen die Löslichkeit von Mischkrystallen zweier isomorpher Körper unterworfen ist", und wurde demnach der Erste, der Klarheit in diese Frage brachte. Zum Ausgangspunkt für seine Untersuchungen dienten ihm die allgemeinen von Herrn Willard Gibbs aufgestellten Sätze über die Gleichgewichtszustände eines aus mehreren Phasen bestehenden Systems[5]). Er gelangte

[1]) Ber. chem. Ges. 1889, 22, 2032; Wyrouboff, Bull. soc. fr. de Min. 1890, 13, 77. — [2]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1866, 53, Abth. 2, 221 u. Journ. f. pr. Chem. 1866, 98, 137; 1868, 103, 114. — [3]) Pogg. Ann. 1873, 148, 456 und 555; Berl. Akad. Sitzungsb. 1885, 1, 355. Ueber die Löslichkeit einiger isomorpher Salze — einfacher und Doppelsulfate vergl. Ed. Tobler, Ann. Chem. Pharm. 1855, 95, 193. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, 8, 504 und 531. — [5]) Auf die Grundlage selbst kann hier nicht eingegangen werden: ihr Verständniss erfordert ein tieferes Eindringen in complicirte Fragen der chemischen Mechanik, über

auf diesem Wege zunächst zur Formulirung eines Satzes, dann zur Feststellung, dass isomorphe Salzpaare auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen denselben Gesetzen folgen und in die gleichen Gruppen zerfallen, wie dies von Herrn **Retgers** auf Grund des Studiums der specifischen Gewichte erwiesen worden ist. Der von Herrn **Roozeboom** aufgestellte Satz lautet:

„Wenn der osmotische Druck einer gesättigten Lösung von Mischkrystallen mit zunehmendem Gehalt der Mischkrystalle an einem Bestandtheile zunimmt oder abnimmt, ist das Verhältniss dieses Bestandtheils zu dem anderen in der Lösung grösser oder kleiner als in den Mischkrystallen" (l. c. S. 521). — Durch Ableitung gelangt dann Herr **Roozeboom** zu zwei Klassen von isomorphen Mischungen, denselben, welche Herr **Retgers** unterschied: solchen mit stetiger Mischungsreihe und solchen, deren Mischungsreihe unterbrochen ist durch eine Lücke. Vorläufig hat der genannte Forscher nur für einen Fall aus letzterer Kategorie einen experimentellen Beleg geliefert. Es ist dies das Salzpaar $KClO_3$, $TlClO_3$ (vergl. S. 187)[1]):

Spec. Gew. der Lösung	1 Liter Lösung enthält				$\frac{100\,c_2}{c_1 + c_2}$	Molekel-Proc. $KClO_3$ in den Mischkrystall.
	Gramme		mg-Molekel			
	$TlClO_3$	$KClO_3$	$TlClO = c_1$	$KClO_3 = c_2$		
1,0210	25,637	—	89,14	—	0	0
1,0222	19,637	6,884	68,27	56,15	45,13	2,00
1,0278	12,001	26,100	41,73	212,89	83,61	12,61
1,0338	9,036	40,064	31,42	326,79	91,23	25,01
1,0359	7,885	46,497	27,42	379,26	93,26	36,30 97,93
1,0360	7,935	46,535	27,60	379,57	93,22	
1,0357	6,706	46,410	23,32	378,55	94,20	99,28
1,0363	6,723	47,109	23,37	384,25	94,27	99,60
1,0345	4,858	47,312	16,89	385,91	95,81	99,62
1,0330	2,769	47,134	9,63	384,46	97,56	99,67
1,0330	—	49,925	—	407,55	100	100

welche man sich unterrichten kann, z. B. in **Ostwald**, Lehrb. d. allg. Chem. 1887, **2**, in dem von Herrn W. **Nernst** bearbeiteten allg. Theil des Handb. d. anorg. Chem. von **Dammer**, 1892, **1**, in H. **Le Chatelier**, Rech. expérim. et théor. s. les équilibres chimiques, Paris 1888 (Sonderausgabe aus Ann. des Mines, Mars-Avril 1888) u. s. w. — [1]) In der Tabelle ist die Rubrik „mg-Molekel", d. h. Milligramm-Molekel, ein Ergebniss der Division der in Gramm ausgedrückten Werthe durch das Molekulargewicht des entsprechenden Salzes, d. h. durch 247,5 bezw. 122,5. Ich habe einige Zahlen herausgegriffen und nachgerechnet, aber nicht überall diejenigen des Originals erhalten. Dass es nicht etwa daran liegt, dass Herr **Roozeboom** und ich mit anderen Atomgewichten gerechnet haben, geht aus dem Umstande hervor, dass manche seiner Zahlen mit den von mir berechneten durchaus übereinstimmen. Eine Umrechnung aller Zahlen hielt ich nicht für wichtig genug, zumal die Differenzen die erste Decimale, also Decimilligramme nicht überschreiten. Ich setzte nur für die letzte Zahl unter c_2 407,55 statt 407,22 des Originals ein. Die erste Zahl unter c_1 stimmt überein.

Ueber die Erstarrungs- bezw. Schmelzpunkte isomorpher Mischungen liegen nur Versuche des Herrn Fr. W. Küster[1]) vor. Es haben sich allerdings durch Nebenumstände, wie fremde Beimischungen in den Salzen, namentlich aber in Folge der lösenden Einwirkung, welche die niedriger schmelzende Componente auf die höher schmelzende ausübt, im Ergebniss manche Abweichung von einem theoretisch anzunehmenden Verlauf des Vorganges erwiesen, so dass z. B. Schmelz- und Erstarrungspunkt derselben Mischung nicht genau zusammenfielen; immerhin lässt sich aber aus den Beobachtungen folgern, dass die isomorphen Mischungen auch in dieser Hinsicht dem aus ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften abgeleiteten Gesetze der Proportionalität mit der Zusammensetzung gehorchen.

Von den durch Herrn Küster bekannt gemachten Versuchen mögen zwei Reihen angeführt werden, welche sich auf zwei Paare isomorpher organischer Verbindungen beziehen.

Hexachlor-α-keto-γ-R-penten, C_5Cl_6O

und

Pentachlormonobrom-α-keto-γ-R-penten, C_5Cl_5BrO[2]).

Angewandte Substanz		Molekel-Procente	Erstarrungstemperatur		
C_5Cl_6O	C_5Cl_5BrO	C_5Cl_5BrO	beobachtet	berechnet	Differenz
26,998	0,000	0,00	87,50	—	—
„	1,740	5,29	87,99	88,04	— 0,05
„	2,9505	8,65	88,30	88,38	— 0,08
„	5,194	14,29	88,80	88,96	— 0,16
„	6,5775	17,47	89,10	89,28	— 0,18
„	10,567	25,32	89,85	90,09	— 0,24
„	13,321	29,95	90,30	90,55	— 0,25
„	22,8125	42,26	91,60	91,81	— 0,21
9,237	15,2865	58,91	93,26	93,51	— 0,25
5,320	„	71,33	94,58	94,78	— 0,20
2,897	„	82,09	95,74	95,88	— 0,14
1,398	„	90,45	96,67	96,74	— 0,07
0,2695	„	98,00	97,49	97,50	— 0,01
0,0000	„	100,00	97,71	—	—

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 601 und 1891, **8**, 577. — [2]) Beide Körper sind monoklin. Ihre Constanten sind nach Ber. chem. Ges. 1890, **23**, 2209 und 2211, unter Annahme der von Herrn Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 602 gewählten Stellung, bei welcher eine Combination (111), ($\bar{1}$11), (001), (010) vorliegt, von mir neu berechnet worden:

C_5Cl_6O . . . $a:b:c = 0,6034:1:1,3349$ $\beta = 91^0\ 9,5'$
C_5Cl_5BrO . . $a:b:c = 0,6093:1:1,3884$ $\beta = 91^0\ 32,5'$.

Herr Küster hat (l. c.) die Constanten der ersten Substanz auf die zweite bezogen. Oder liegt eine Verwechselung in den Ber. chem. Ges. vor? Verdruckt ist daselbst nachweislich die Angabe (110) ($\bar{1}$10), da sie heissen muss (110) (1$\bar{1}$0).

α-Monochlorzimmtaldehyd, $C_6H_5.CH.CCl.CHO$,
α-Monobromzimmtaldehyd, $C_6H_5.CH.CBr.CHO$ (vgl. S. 173).

Angewandte Substanz		Molekel-Procente	Erstarrungstemperatur		
C_9H_7ClO	C_9H_7BrO	C_9H_7BrO	beobachtet	berechnet	Differenz
9,4852	0,0000	0,00	31,22	—	—
„	0,2171	1,81	32,28	31,91	+ 0,37
„	0,4373	3,58	33,35	32,59	+ 0,76
„	1,3808	10,48	37,28	35,24	+ 2,04
„	1,8592	13,62	39,02	36,44	+ 2,58
„	3,3072	21,91	43,12	39,62	+ 3,50
„	5,0686	30,07	46,80	42,75	+ 4,05
„	6,6973	36,23	49,44	45,11	+ 4,33
11,1114	11,4859	45,04	52,94	48,49	+ 4,45
9,8790	„	47,92	54,00	49,62	+ 4,38
8,3636	„	52,12	55,47	51,20	+ 4,27
7,6064	„	54,48	56,38	52,11	+ 4,27
6,4844	„	58,39	57,63	53,61	+ 4,02
5,5395	„	62,16	58,82	55,05	+ 3,77
4,6574	„	66,14	60,07	56,58	+ 3,49
3,9979	„	69,46	61,10	57,85	+ 3,25
3,0244	„	75,05	62,79	59,99	+ 2,80
1,8621	„	82,98	65,07	63,04	+ 2,03
1,1352	„	88,86	66,70	65,29	+ 1,41
0,6265	„	93,50	67,91	67,07	+ 0,84
0,2542	„	97,32	68,86	68,53	+ 0,33
0,0000	„	100,00	69,56	—	—

Die Uebereinstimmung in der letzten Reihe lässt zwar zu wünschen übrig; für die Abweichung ist aber eine genügende Erklärung gegeben. Herr Küster hat also volle Berechtigung, seine Resultate folgendermaassen zu formuliren:

„1. Der Schmelzpunkt eines isomorphen Gemisches ist nach der Mischungsregel berechenbar aus den Schmelzpunkten der Componenten. Auf solche Gemische oder Lösungen findet der allgemeine Satz über den Erstarrungspunkt von Lösungen keine Anwendung, weil die Voraussetzung für die Gültigkeit des letzteren Satzes, die Ausscheidung reinen Lösungsmittels, nicht zutrifft.

2. Schmelzflüsse isomorpher Gemische erstarren im Allgemeinen nicht ganz homogen; in den ersten Ausscheidungen herrscht die Substanz mit höherem Schmelzpunkt etwas vor, bei sehr nahe liegenden Schmelzpunkten aber augenscheinlich die mit grösserem Krystallisationsvermögen.“

Verfasser hat gewiss auch recht, wenn er mit den Worten schliesst:

„Alle bisher näher untersuchten physikalischen Eigenschaften isomorpher Gemische sind demnach rein additiver Natur, continuirliche Functionen der procéntischen Zusammensetzung.“

Mischungen isodimorpher Körper.

Chemische, geometrische und physikalische Eigenschaften.

Gehören zwei Elemente derselben isomorphen Reihe oder zwei analoge Verbindungen dem nämlichen chemischen Typus an (d. h. enthalten diese Verbindungen bei analoger Zusammensetzung neben Elementen, die beiden gemeinsam sind, nur noch solche — oder zusammengesetzte Radicale —, die bei gleicher chemischer Function in dieselbe isomorphe Reihe gehören) und sind trotzdem und wider Erwarten einander nicht isomorph, so bilden sie Mischkrystalle von zwei (oder mehreren) Gestalten (vgl. S. 164, und 167). Solche Körper liefern Mischungen nicht nach allen Verhältnissen, sondern nur in beschränktem Maasse, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in vielen Fällen, bei welchen in der Mischungsreihe eine Lücke, nicht aber unmittelbar ein Isodimorphismus nachgewiesen worden ist, diese letztere Eigenschaft dennoch versteckt besteht. Vermuthungen in diesem Sinne trifft man häufig in der Litteratur an, ebenso Voraussagungen über ein Bestehen von Isodimorphie-Beziehungen zwischen zwei Körpern, die für sich verschieden krystallisiren, d. h. entweder abweichende Symmetrieverhältnisse oder mindestens auf einander nicht zurückführbare geometrische Constanten besitzen, in ihren Mischungen aber zweigestaltig sind.

So äussert H. Kopp[1]): „Wo eine Substanz, die mit einer anderen gemischte Krystalle bilden kann, für sich in wesentlich anderer Form krystallisirt, als die der gemischten Krystalle und die der für sich krystallisirten anderen Substanz ist: da ist Dimorphismus der ersteren Substanz angezeigt" und hält den Dimorphismus von $AgNO_3$ als erwiesen, weil dieses für sich rhombisch krystallisirte Salz mit dem rhomboëdrisch krystallisirenden $NaNO_3$ ebenfalls rhomboëdrische Mischkrystalle liefert.

In geometrischer Beziehung verhalten sich die Mischkrystalle der isodimorphen Körper wie direct isomorphe Substanzen, denn es sind nur die im directen Isomorphieverhältniss zu einander stehenden Modificationen, welche Mischungen mit einander eingehen. Ein gutes Beispiel liefern die monoklin krystallisirten Mischungen von Eisenvitriol und Bittersalz, an denen V. von Zepharovich[2]) folgende Constanten erhielt:

---

[1]) Ber. chem. Ges. 1879, **12**, 904. Frankenheim unterscheidet (Journ. f. pr. Chem. 1842, **26**, 286) von der „unmittelbaren" Dimorphie eine „mittelbare". Letztere offenbart sich dadurch, dass ein Körper, bei dem man mit einem anderen Isomorphie erwartet, eine von diesem abweichende Krystallform aufweist. Aehnlich unterscheidet C. v. Hauer (Verh. geol. Reichsanst. 1880, 186) eine „primäre" und eine „secundäre" Dimorphie. Im ersten Falle ist die Substanz an sich „in zwei verschiedenen Krystallgestalten aufzutreten" befähigt, während im zweiten die Dimorphie „aus der Thatsache notorisch wird, dass eine Substanz nur im Gemenge mit einer zweiten in unveränderter Zusammensetzung auch den Raum einer anderen, als der ihr eigenthümlichen Krystallgestalt auszufüllen vermag". — [2]) Sitzungsb. Akad. Wien 1879, **79**, Abth. 1, 195.

Zusammensetzung	Procentgehalt	$a:b:c$	β
$FeSO_4 . 7H_2O$	25,9 FeO	1,1828:1:1,5427	104° 15,5′
($^7/_9$ Fe, $^2/_9$ Mg) $SO_4 . 7H_2O$ . .	20,7 FeO 3,3 MgO	1,1814:1:1,5428	104° 19,5′
($^{11}/_{19}$ Fe, $^8/_{19}$ Mg) $SO_4 . 7H_2O$.	15,8 FeO 6,4 MgO	1,1799:1:1,5434	104° 26′

Somit nimmt mit abnehmendem Fe-Gehalt die Grösse der Axe a ab und diejenige der Axe c sowie des Winkels β zu.

Herrn J. W. Retgers gebührt das Verdienst, auch in diese Gruppe von Mischkrystallen durch seine schönen Arbeiten über das specifische Gewicht Klarheit gebracht zu haben. Er zeigte an einer Reihe von Beispielen, dass dimorphen Mischkrystallen, welche aus zwei Körpern von demselben chemischen Typus, aber auf einander nicht zurückführbarer Gestalt hervorgehen, in der That Isodimorphismus beider Componenten zu Grunde liegt. Er wies nach, dass die Componenten, die sich an der Bildung der Mischkrystalle betheiligen, die mit einander isomorphen Modificationen sind — die stabile Gestalt des einen Körpers und die labile des anderen — und dass sie zugleich mit allen ihren Eigenschaften in die Mischung eintreten. Er zeigte ferner, dass innerhalb jeder der beiden dimorphen Mischungsreihen zwischen dem Mischungsverhältniss und dem specifischen Gewicht eine strenge Proportionalität herrscht, wenn sich auch in jedem einzelnen Falle nur ein Theil der Mischungsreihe als existenzfähig erweist, d. h. die Mischungen nicht unbeschränkt, in allen Mengenverhältnissen in beiden Gestalten entstehen können[1]). Herr Retgers hat ausserdem isodimorphe Reihen studirt, deren Mischungen eine sehr erhebliche Lücke aufweisen, in welcher eine bestimmte Stelle von einem Doppelsalz, also einer Molekularverbindung beider Componenten nach festen Verhältnissen, eingenommen wird. Dabei zeigte es sich, dass manche Elemente in allen ihren Verbindungen isomorph sind; andere bald isomorph, bald isodimorph, je nach der Verbindung; manche wiederum in gewissen Verbindungen isodimorph ohne Doppelsalzbildung, in anderen mit Doppelsalzbildung.

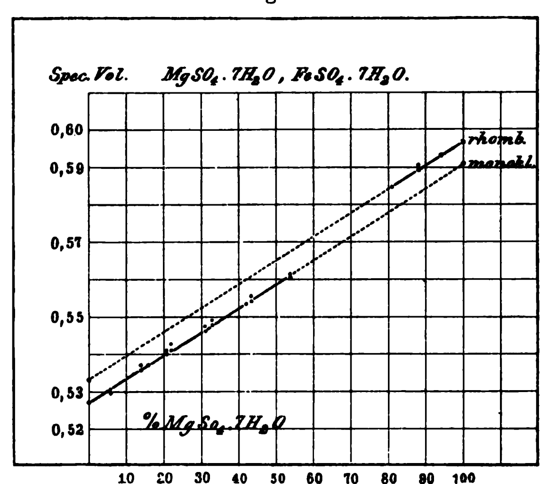
Eines der schönsten Beispiele von Mischungen isodimorpher Körper liefern die Salze $MgSO_4 . 7H_2O$ und $FeSO_4 . 7H_2O$, von denen das erstere stabil im rhombischen, das zweite im monoklinen System krystallisirt. Dass beide Salze auch labile Formen besitzen, und zwar jedes der Salze eine solche, die der stabilen des anderen isomorph ist, wurde namentlich durch die interessanten Versuche des Herrn Lecoq de Boisbaudran erwiesen (vergl. S. 44 und 45). Die Mischkrystalle sind theils rhombisch, wie das Mg-Salz, theils monoklin, wie das Fe-Salz. Dafür, dass in jeder der beiden Gruppen dieser Mischkrystalle beide Componenten von entsprechender Gestalt sind, dass in den rhombischen Mischkrystallen wirklich nicht der monokline Eisenvitriol und in den monoklinen Mischkrystallen nicht das rhombische Bittersalz vorkommt, hat nun Herr Retgers unwiderlegliche Nachweise erbracht. Mischten sich nämlich die beiden verschieden krystallisirten Salze, so wäre zu erwarten gewesen, dass das specifische Gewicht der Mischkrystalle sich von den specifischen Gewichten der beiden stabilen Salze ableiten liesse. Die

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 534; 1889, **4**, 593; 1890, **5**, 436; 1890, **6**, 205 bis 234. N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 132.

Beobachtung widerspricht indessen dieser Annahme; es zeigt sich vielmehr eine regelmässige Abweichung zwischen derselben und der Rechnung. Die Beobachtung zeigt nämlich, dass die specifischen Gewichte gleichgestaltiger Mischungen eine Continuität aufweisen, welche durch eine Gerade darstellbar ist. Die Verlängerung dieser Geraden trifft aber nicht denjenigen Punkt, welcher das specifische Gewicht der stabilen andersgestaltigen Modification bezeichnet, sondern einen anderen, der naturgemäss dem specifischen Gewicht der labilen gleichgestaltigen Modification entsprechen muss. So liess sich denn aus den specifischen Ge-

Fig. 5.



wichten der Mischungen das specifische Gewicht des monoklinen $MgSO_4 . 7 H_2O$ und des rhombischen $FeSO_4 . 7 H_2O$ ableiten. Die Werthe für die vier Salze sind folgende:

Specifisches Gewicht	des	rhombischen	$MgSO_4 . 7 H_2O$	=	1,677
„	„	„ monoklinen	„	=	1,691
„	„	„ rhombischen	$FeSO_4 . 7 H_2O$	=	1,875
„	„	„ monoklinen	„	=	1,898

Legt man diese Werthe der Rechnung zu Grunde, so erhält man in beiden Mischungsreihen eine Continuität und, trotz der nicht unbeschränkten Mischungsfähigkeit beider Salze in beiden Gestalten sowie des Auftretens einer nicht unerheblichen Lücke, für beide Reihen eine Proportionalität zwischen dem specifischen Gewicht und den Mengenverhältnissen der Salze in der Mischung, wie nachstehende Tabelle und nebenstehende graphische Darstellung (Fig. 5) zeigen[1]):

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 534. Einer Differenz von 0,001 im specifischen Gewicht entspricht eine solche von etwa 0,0003 im specifischen Volum.

$MgSO_4 . 7 H_2O$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$.

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $MgSO_4 . 7H_2O$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	gefunden	berechnet	Differenz	gefunden	berechnet	Differenz
			Monokline Mischkrystalle.			
5,72	1,884	1,882	+ 0,002	0,5308	0,5315	— 0,0007
13,99	1,867	1,870	— 0,003	0,5356	0,5346	+ 0,0010
16,16	1,860	1,861	— 0,001	0,5373	0,5371	+ 0,0002
21,08	1,847	1,850	— 0,003	0,5415	0,5405	+ 0,0010
21,94	1,842	1,847	— 0,005	0,5429	0,5412	+ 0,0017
31,16	1,827	1,828	— 0,001	0,5474	0,5470	+ 0,0004
33,45	1,821	1,823	— 0,002	0,5492	0,5486	+ 0,0006
41,02	1,807	1,807	0	0,5533	0,5533	0
43,21	1,799	1,802	— 0,003	0,5558	0,5548	+ 0,0010
54,07	1,781	1,780	+ 0,001	0,5613	0,5617	— 0,0004
			Rhombische Mischkrystalle.			
81,22	1,711	1,711	0	0,5845	0,5845	0
88,16	1,697	1,698	— 0,001	0,5892	0,5889	+ 0,0003
94,16	1,687	1,687	0	0,5927	0,5927	0

Aus diesem Beispiele erhellt zugleich, dass die von Herrn Rammelsberg[1]) angenommenen festen stöchiometrischen Verhältnisse innerhalb der Mengen zweier zu Mischkrystallen sich vereinigenden Salze nicht statthaben. Herr Retgers schlägt vor „bei isodimorphen Mischungen die Labilität der instabilen Modification in Zahlen auszudrücken" und zwar durch Angabe „des Maximalgehaltes der labilen Bestandtheile in den Mischkrystallen in Gewichtsprocenten" [2]). Das vorstehend besprochene Beispiel würde sich dann etwa durch den Ausdruck:

monokl. 54,07 Proc. $MgSO_4 . 7 H_2O$ — $FeSO_4 . 7 H_2O$ 18,78 Proc. rhomb.

wiedergeben lassen.

Den Nachweis, dass bei den Mischungen der Vitriole auch in optischer Beziehung eine Continuität besteht, verdanken wir Herrn Wyrouboff[3]). Dieser Forscher untersuchte die Veränderung des optischen Axenwinkels der rhombischen Mischungen je zweier Vitriole, von denen der eine für sich rhombisch, der andere monoklin krystallisirt, und gelangte zu folgenden Zahlen, wobei $2E$ auf rothes Licht bezogen ist:

---

[1]) Pogg. Ann. 1854, **91**, 321 bis 354; vergl. auch S. 167. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 607. — [3]) Bull. soc. min. de France 1880, **3**, 73; vergl. auch Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 625.

Fe, Ni		Fe, Zn		Fe, Mg		Co, Ni		Co, Zn		Co, Mg	
Proc. Fe	2 *E*	Proc. Fe	2 *E*	Proc. Fe	2 *E*	Proc. Co	2 *E*	Proc. Co	2 *E*	Proc. Co	2 *E*
0	64° 41′	0	71° 3′	0	77° 45′	0	64° 41′	0	71° 3′	0	77° 45′
5,5	63° 1′	7,19	69° 55′	7,59	77° 0′	36,19	63° 35′	25,19	68° 28′	28,68	74° 52′
11,8	63° 0′	9,28	69° 8′	9,90	76° 35′	38,8	63° 0′				
21,7	62° 30′			17,07	75° 45′	39,33	61° 52′				
				20,30	74° 28′						

Aus allen sechs Reihen geht ausserdem noch die Thatsache hervor, dass mit Zunahme der Menge eines für sich monoklin krystallisirenden Salzes (Fe- bezw. Co-Vitriols) eine Abnahme des Winkels der optischen Axen der Mischkrystalle eintritt.

Des Weiteren untersuchte Herr Retgers die Reihe der Nitrate und Chlorate der einwerthigen Elemente und des Ammoniums und stellte fest das Bestehen isodimorpher Mischungen theils ohne, theils mit Doppelsalzbildung, in welchem letzteren Falle die Mischungen in der Regel nur recht beschränkte Mengen des einen Salzes führen.

Für $AgNO_3$ — rhombisch $a:b:c = 0{,}94:1:1{,}37$ und $NaNO_3$ — hexagonal-rhomboëdrisch $a:c = 1:0{,}8276$ ergiebt sich ein sehr geringer Maximalgehalt am Na-Salz in rhombischen Mischkrystallen, so dass sich das Mischungsschema

(hexagonal) 52,5 Proc. $AgNO_3$ — $NaNO_3$ 0,8 Proc. (rhombisch)

ergiebt, wobei aber die Proportionalität in der hexagonalen Mischungsreihe eine unzweifelhafte und weit zu verfolgende ist (vergl. auch die graphische Darstellung Fig. 6):

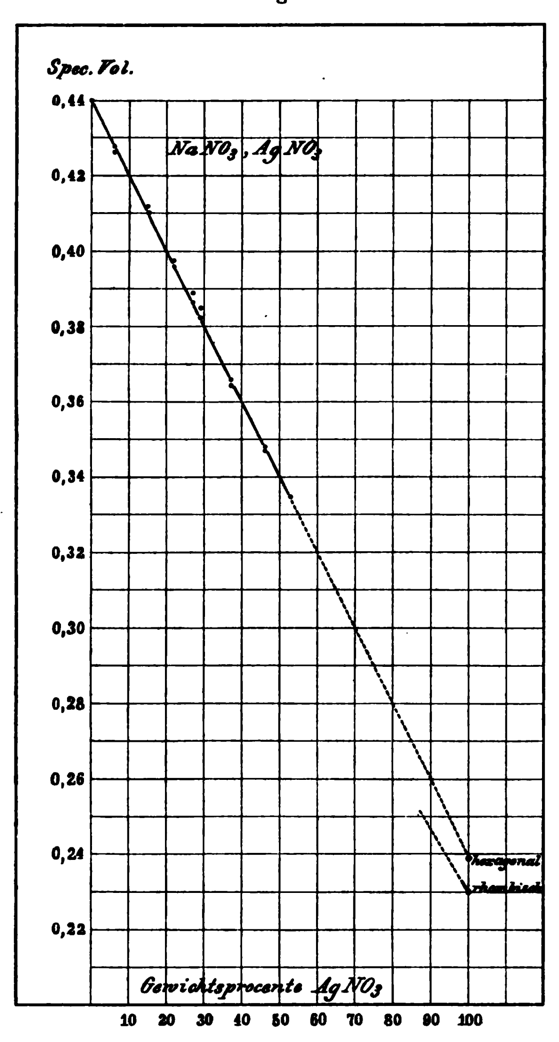
Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $AgNO_3$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
6,05	2,330	2,346	+ 0,016	0,4292	0,4264	— 0,0028
15,28	2,436	2,425	— 0,011	0,4105	0,4124	+ 0,0019
22,08	2,521	2,518	— 0,003	0,3967	0,3971	+ 0,0004
26,63	2,581	2,567	— 0,014	0,3875	0,3895	+ 0,0020
28,99	2,613	2,595	— 0,018	0,3827	0,3854	+ 0,0027
37,16	2,732	2,738	+ 0,006	0,3661	0,3652	— 0,0009
45,95	2,871	2,872	+ 0,001	0,3483	0,3482	— 0,0001
52,32	2,982	2,982	0	0,3353	0,3353	0

Auch hier, wie in der Reihe der Vitriole, ist der Berechnung der specifischen Gewichte der Mischungen neben demjenigen des hexagonalen

$NaNO_3$ 2,265 nicht dasjenige des rhombischen $AgNO_3$ 4,352, sondern das für das labile hexagonale $AgNO_3$ abgeleitete 4,19 zu Grunde gelegt worden.



Fig. 6.



Für KNO_3 und $NaNO_3$ ergab sich das Mischungsschema:

(hexagonal) 0,5 Proc. KNO_3 — $NaNO_3$ 0,5 Proc. (rhombisch);

für KNO_3 und $AgNO_3$:

$\left.\begin{matrix}\text{rhombisch}\\ 0{,}59:1:0{,}70\end{matrix}\right\}$ 0,3 Proc. $AgNO_3$ — KNO_3 0,5 Proc. $\left\{\begin{matrix}\text{rhombisch}\\ 0{,}94:1:1{,}37\end{matrix}\right.$

zugleich aber ein monoklin krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $KAg(NO_3)_2$ mit 62,73 Proc. des Ag-Salzes. Ganz ähnliche Verhältnisse, wie im letzteren Falle, zeigen ferner $AgNO_3$ und NH_4NO_3, welche ebenfalls Mischungen mit sehr geringem Gehalte am anderen Salze liefern und in der Mitte ein Doppelsalz, $NH_4Ag(NO_3)_2$. Zu isodimorphen Mischungen rechnet Herr Retgers ausserdem die aus NH_4NO_3 mit $NaNO_3$ und NH_4NO_3 mit KNO_3 [1]) entstehenden.

Unter den Chloraten der einwerthigen Elemente studirte Herr Retgers besonders eingehend die isodimorphen Mischungen des regulär-tetartoëdrischen $NaClO_3$ und des tetragonalen $AgClO_3$. Diese Mischungen wurden schon vor vielen Jahren von Herrn Rammelsberg dargestellt und später von Herrn O. Lehmann [2]) untersucht. Dem letztgenannten Forscher gelang bei dieser Gelegenheit auch der Nachweis der Dimorphie des $AgClO_3$, d. h. die Erzeugung einer regulär krystallisirenden Modification. Für die Dimorphie des $NaClO_3$, welchem eine zweite hexagonal-rhomboëdrische Modification zukommt, hat Herr Mallard Beweise erbracht [3]). Die Mischungen erweisen sich, entsprechend den stabilen Gestalten beider Salze, theils regulär, theils tetragonal, je nach dem potentiellen Vorherrschen der einen oder anderen Verbindung in der Mischung. Herrn Retgers gelang es indessen nur, die regulär krystallisirenden Mischungen bis zu einem Maximalgehalt von 18,20 Proc. Silberchlorat zu untersuchen, während die specifischen Gewichte der tetragonalen Mischkrystalle bis zum Maximalgehalt von 28,5 Proc. $NaClO_3$ ihrer erheblichen Höhe wegen nicht mit der gewünschten Genauigkeit genommen werden konnten. Das specifische Gewicht des $NaClO_3$ wurde zu 2,490, dasjenige des tetragonalen $AgClO_3$ zu 4,40 bestimmt, und

---

[1]) Auf S. 621 Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4** betont der genannte Forscher mit Unrecht, dass es nicht gelingt, NH_4NO_3 in rhomboëdrischer Gestalt darzustellen: Vergl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 106, welcher auch polymorphe Mischungen von NH_4NO_3 mit KNO_3 (die eine zweite rhombische Modification des KNO_3 vermuthen lassen), dieses mit $NaNO_3$ und dieses letzteren mit $AgNO_3$ erhielt: Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 232. — Herr Retgers sucht den Beweis zu führen, dass $RbNO_3$ und $CsNO_3$ nicht hexagonal seien, sondern rhombisch, wie KNO_3. Dass hexagonale Krystalle in Platten parallel zur optischen Axe in convergent-polarisirtem Lichte nur einen „einfachen Wechsel von Hell und Dunkel bei Drehung des Objectes" aufweisen, ist nicht richtig. Jedermann ist in der Lage, sich bei Verwendung z. B. einer Beryllplatte parallel zur optischen Axe von dem Gegentheil zu überzeugen und genau die Erscheinung wahrzunehmen, welche Herr Retgers für zweiaxige Krystalle in Anspruch nimmt und also schildert: „man sieht deutlich ein schwarzes Kreuz, das sich bei Drehung des Objecttisches in zwei Hyperbeln öffnet." Bis auf Weiteres dürfen demnach die Nitrate von Rb und Cs unter den hexagonalen Krystallen belassen werden. In einem späteren Zusatz (Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 351, Anm.) führt Herr Retgers als ferneren Beweis für die Zweiaxigkeit des $RbNO_3$ an, dass sich das Kreuz in einer Platte senkrecht zur Verticalaxe bei Drehung öffnet. Unter solchen Umständen müsste man freilich auch den Beryll und manchen anderen Körper für rhombisch halten. Mit den Nitraten der einwerthigen Elemente hat sich auch Herr Ditte beschäftigt (Ann. chim. phys. 1886 [6], **8**, 418) und festgestellt, dass $AgNO_3$ mit $NaNO_3$ und $LiNO_3$ rhomboëdrische Mischkrystalle in veränderlichen Verhältnissen (im ersten Falle bis zum Gehalt von 52,57 Proc. $AgNO_3$) liefert, dagegen mit NH_4NO_3, KNO_3, $RbNO_3$ und wahrscheinlich auch mit $CsNO_3$ nur Doppelsalze im Verhältniss 1 : 1. Irrthümlich werden diese Doppelsalze als rhombisch (dérivant d'un prisme rhomboïdal droit) bezeichnet. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 383. — [3]) Bull. soc. minér. de Fr. 1884, **7**, 349.

das des regulären $AgClO_3$, unter Zugrundelegung von 15 specifischen Gewichten von Mischkrystallen, zu 4,21 berechnet. In nachstehender Tabelle sind die Resultate der Untersuchung zusammengestellt.

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $AgClO_3$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
3,07	2,521	2,513	— 0,008	0,3966	0,3979	+ 0,0013
4,73	2,539	2,531	— 0,008	0,3939	0,3951	+ 0,0012
5,77	2,550	2,545	— 0,005	0,3921	0,3929	+ 0,0008
6,50	2,558	2,548	— 0,010	0,3909	0,3925	+ 0,0016
10,08	2,597	2,594	— 0,003	0,3851	0,3855	+ 0,0004
13,53	2,636	2,627	— 0,009	0,3793	0,3807	+ 0,0014
15,80	2,662	2,665	+ 0,003	0,3757	0,3752	— 0,0005
17,36	2,680	2,680	0	0,3731	0,3731	0

Das Mischungsschema ist:

(regulär) 18,2 Proc. $AgClO_3$ — $NaClO_3$ 28,5 Proc. (tetragonal).

Weniger vollkommen mischen sich das monokline $KClO_3$ und das tetragonale $AgClO_3$, indem Mischungen nur in der Nähe der reinen Salze entstehen, in Krystallen, welche kaum von denjenigen der Componenten zu unterscheiden sind, während in der Mitte das tetragonale Doppelsalz $KAg(ClO_3)_2$ mit 60,99 Proc. $AgClO_3$ sich bildet. In äusserst beschränktem Maasse liefern auch $KClO_3$ und $NaClO_3$ Mischkrystalle.

Die beiden Mischungsformeln sind beiläufig:

(monoklin) 0,5 Proc. $AgClO_3$ — $KClO_3$ 0,5 Proc. (tetragonal)[1]),
(regulär) 0,5 „ $KClO_3$ — $NaClO_3$ 0,5 „ (monoklin).

Grosse Analogieen zeigen, wie aus den Beobachtungen des Herrn Mallard[2]) hervorgeht, die Chlorate, Bromate und Jodate mit den Nitraten der einwerthigen Elemente insofern, als viele von denselben zu einander in einer Beziehung der Isodimorphie (oder richtiger Isopolymorphie) stehen und in gewissen Fällen Mischkrystalle mit einander liefern. Es wurden erhalten solche von $NaClO_3$ und $NaNO_3$ in rhomboëdrischer Form und mit einem Gehalt an ersterem Salze bis zu 22,5 Proc.; ferner von $KClO_3$ mit $NaClO_3$ (mit einem Gehalt von 22,1 Proc. des letzteren Salzes) und mit KNO_3 (dessen Gehalt bis zu 25 Proc. betrug) in monokliner Form[3]). — Die Beobachtungen des Herrn Mallard sind deswegen besonders werthvoll, weil sie im Stande sind, Fälle von Isomorphie aufzudecken, welche sich bei einer krystallographischen Untersuchung der stabilen, mit einander nicht vergleichbaren Modificationen analog zusammengesetzter Verbindungen nicht ahnen lassen. Die Isopolymorphie der Chlorate und Nitrate, wie sich dieselbe aus den Mischkrystallen folgern lässt, beweist ausserdem,

---

1) Herr O. Lehmann (Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 384) hat silberreiche Mischungen dieser beiden Salze ausser in tetragonaler, auch in regulärer Form erhalten. — 2) Bull. soc. minér. de Fr. 1884, 7, 352, 355. — 3) Die Mischkrystalle von $KClO_3$ und $NaClO_3$ bezeichnet Herr Mallard als rhomboëdrisch und optisch zweiaxig zugleich.

dass unter gewissen Umständen dem N dieselbe Rolle, wie dem Cl und den anderen Haloiden zukommt.

Ueberblicken wir nun die vor dem Erscheinen der Arbeiten der Herren Mallard und Retgers bekannt gewordenen Fälle des Zusammenkrystallisirens von Stoffen und Verbindungen, die gleiches Verhalten bezw. gleichen chemischen Typus, aber in ihren stabilen Modificationen nicht übereinstimmende Gestalten aufweisen.

Schwefel und Selen krystallisiren, nach den Beobachtungen von G. vom Rath und Herrn Bettendorff[1]) und denjenigen von Herrn Muthmann[2]), in wechselnden Mengen in Mischkrystallen. Die beiden erstgenannten Forscher beobachteten zweierlei Gestalten: eine monokline, wenn das Selen ein Drittel übersteigt, und eine rhombische, wenn der Schwefel mindestens zwei Drittel des Gesammtgewichtes ausmacht. Die monoklinen Krystalle konnten weder auf die Gestalt des Selens noch auf die einzige damals bekannte monokline Form des Schwefels zurückgeführt werden, während die rhombischen Mischungen mit der Form des rhombischen Schwefels übereinstimmten. Herr Muthmann, welchem es glückte, sowohl vom Schwefel als auch vom Selen die labilen Modificationen zu erhalten und krystallographisch zu untersuchen, stellte auch zweierlei Mischkrystalle des monoklinen Systems dar und stellte fest, dass die einen Mischkrystalle, die bis zu 95 Proc. Se enthielten, mit der einen Modification des Selens übereinstimmen:

Mischkrystalle . . . $a:b:c = 1{,}5925:1:1{,}5567$ $\beta = 105^0\,29'$
1. Modif. des Selens . „ $= 1{,}6349:1:1{,}6095$ $\beta = 104^0\,2'$

während die anderen der dritten Modification des Schwefels gleichen und mit den von G. vom Rath dargestellten Mischkrystallen übereinstimmen:

Mischkrystalle . . . $a:b:c = 1{,}0614:1:0{,}7046$ $\beta = 91^0\,18'$
3. Modif. d. Schwefels „ $= 1{,}0609:1:0{,}7094$ $\beta = 91^0\,47'$

Trotzdem gegenwärtig fünf Modificationen des Schwefels und drei des Selens bekannt sind, findet sich unter ersteren keine, die den ersten Mischkrystallen und unter den letzteren keine, die den zweiten Mischkrystallen entspräche. Die Frage ist demnach noch immer nicht vollkommen aufgeklärt. Rhombische Mischkrystalle wie die, welche vom Rath und Herr Bettendorff beschrieben und denen beiläufig die Zusammensetzung SeS_5 zukommt, erwähnt Herr Muthmann nicht.

Nach Herrn Wyrouboff[3]) sind auch $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2CrO_4$ befähigt, isomorphe Mischungen zu liefern. Die Krystalle sind entweder monoklin wie das Chromat oder rhombisch wie das Sulfat. In der Mitte besteht eine Lücke. Das Mischungsschema ist:

(monoklin) 14 Proc. $(NH_4)_2SO_4$ — $(NH_4)_2CrO_4$ 50 Proc. (rhombisch).

Berylliumsulfat $BeSO_4 . 4H_2O$ tetragonal $a:c = 1:0{,}9461$ und Berylliumselenat $BeSeO_4 . 4H_2O$ rhombisch $a:b:c = 0{,}9602:1:0{,}9027$ liefern nach den Untersuchungen des Herrn Haldor Topsöe[4]) Mischungen,

---

[1]) Pogg. Ann. 1870, **139**, 329. Vergl. auch Rathke, Ann. Chem. Pharm. 1869, **152**, 188 und Pogg. Ann. 1870, **141**, 590. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 357 ff. — [3]) Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 85; vergl. Muthmann, Ber. chem. Ges. 1889, **22**, 2032. — [4]) Sitzungsb. Akad. Wien 1872, **66**, Abth. 2, 15.

welche tetragonal sind, wenn auf 1 Atom Se mindestens 7,33 Atome S kommen, dagegen in rhombischen Gestalten auftreten, sobald sie auf 1 Atom Se höchstens 3,95 Atome S enthalten. Mischkrystalle mit dazwischen liegendem Gehalt an S kommen nicht zu Stande, so dass eine merkliche Lücke (jedoch ohne Doppelsalzbildung) vorhanden ist. Nach dem von Herrn Retgers vorgeschlagenen Labilitätsschema würden die hier herrschenden Verhältnisse den Ausdruck

(tetr.) 14,73 Proc. $BeSeO_4 . 4H_2O$ — $BeSO_4 . 4H_2O$ 75,74 Proc. (rhomb.)

erhalten. Bemerkenswerth ist es, dass die Mischkrystalle weder geometrisch noch optisch (bezüglich des Winkels der optischen Axen) irgendwie merklich von den entsprechenden gleichgestaltigen Krystallen der reinen Salze abweichen.

Herr Lecoq de Boisbaudran hat in seiner bereits mehrfach angezogenen wichtigen Arbeit „sur la sursaturation“ [1]) eine grosse Anzahl sowohl reiner Sulfate der Mg-Fe-Reihe als auch isodimorpher Mischungen derselben studirt und gezeigt, dass durch Variiren der Mengenverhältnisse und der Temperatur aus übersättigten Lösungen Salze mit 5, 6 und $7H_2O$ entstehen können, und zwar mit $5H_2O$ in Gestalten des triklinen Systems, mit $6H_2O$ in solchen des tetragonalen und monoklinen, mit $7H_2O$ in solchen des rhombischen und monoklinen Systems. Es sind sonach fünf verschiedene „Typen“ von Krystallen. Ausser Mischkrystallen, deren Gestalt der stabilen Gestalt einer der Componenten entspricht, konnten auch solche erzeugt werden, deren Form bei beiden Componenten nur als eine labile auftritt. — Man erinnere sich hierbei der längst bekannten monoklinen Mischkrystalle $(Cu, Zn)SO_4 . 7H_2O$. — Neben einander entstehen unter gewissen Bedingungen Mischkrystalle von zwei Typen, welche beide unbeständig sind. So sind sowohl für Nickelsulfat als auch für Zinksulfat die Typen „tetragonal mit $6H_2O$“ und „monoklin mit $7H_2O$“ labil, jedoch ist ersterer für Ni, der zweite für Zn der beständigere. Herrscht Ni in der Lösung vor, so entsteht der erste, ist umgekehrt Zn im Uebergewicht, so bildet sich der zweite. Bei gewissen Mengenverhältnissen halten sich beide Typen das Gleichgewicht und sind dann diese Mengen „krystallogenetisch äquivalent“. „On peut définir l'équivalent cristallogénique d'un sel par rapport à un autre sel donné et à deux modifications déterminées: Le poids de sel qu'il faut introduire dans le mélange pour que les deux types incompatibles puissent se déposer avec une égale facilité à la température indiquée.“ Logisch folgt daraus: „Si les types suivent le même ordre de stabilité dans les deux sels, on ne peut pas égaliser deux

---

[1]) Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 246 bis 304. Von älteren Arbeiten, die sich mit diesem Gegenstande befassten, sind ausser den bereits citirten von Leblanc, Bernhardi, Beudant, Mitscherlich u. A. zu nennen: Lefort, Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 95; Nicklès, ibid. p. 104; Rammelsberg, Pogg. Ann. 1854, **91**, 321; Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 1854, **91**, 293. Für die Löslichkeit der Vitriole und ihrer Doppelsalze mit den Alkalien vergl. Tobler, Ann. Chem. Pharm. 1855, **95**, 193. Mischungen von Vitriolen mit Selenaten hat zum Gegenstande einer Untersuchung Herr Emil Wohlwill gemacht und die Resultate in einem mustergültig geschriebenen Aufsatze in Ann. Chem. Pharm. 1860, **114**, 169 und seiner Dissertation „Ueber isomorphe Mischungen der selensauren Salze“, Göttingen 1860 niedergelegt.

d'entre eux en faisant varier la composition du mélange" (vergl. l. c. S. 277, Anm.). Was hier als „krystallogenetisch" bezeichnet wird, ist im Obigen mehrfach mit dem Ausdruck „potentiell" wiedergegeben worden, mag es sich auf Uebergewicht oder „Aequivalenz" beziehen, welche von absoluten und definirten Mengenverhältnissen durchaus unabhängig sind.

Aehnlich wie $CuSO_4 . 5 H_2O$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$ und die dem letzteren analog zusammengesetzten Vitriole bald mit 5, bald mit 7 Molekeln Wasser zu Mischungen zusammentreten, scheinen sich auch zwei von Herrn Fock[1]) studirte Doppelsalze von Thallium und Indium in ihren Mischungen zu verhalten. Dimorphe Mischungen sind zwar nicht beobachtet worden, hingegen solche mit einem dem einen der beiden Salze zukommenden Wassergehalt. Für sich haben sie die Zusammensetzung $3 KCl . InCl_3 . 1^1/_2 H_2O$ bezw. $3 KCl . TlCl_3 . 2 H_2O$, während die Mischungen der Formel $3 KCl . (In, Tl) Cl_3 . 1^1/_2 H_2O$ entsprechen. Da die Charaktere der beiden reinen Salze und ihrer Mischkrystalle (mit 17,40 bis 18,21 Proc. Gehalt am Indiumsalz) folgende sind:

$3 KCl . InCl_3 . 1^1/_2 H_2O$	tetragonal $a:c$	= 1:0,8187
$3 KCl . TlCl_3 . 2 H_2O$	„ „	= 1:0,7913
$3 KCl . (In, Tl) Cl_3 . 1^1/_2 H_2O$ . . .	„ „	= 1:0,7974

so ist anzunehmen — und Herr Fock hat logischer Weise diese Annahme gemacht —, dass es noch ein reines Thalliumsalz mit $1^1/_2 H_2O$ geben muss, dessen Formen von denjenigen des mit $2 H_2O$ krystallisirenden Salzes nicht sehr verschieden sind, oder, wie wir besser sagen wollen, welches mit dem letzteren morphotrop ist.

Bekanntlich krystallisirt $PbMoO_4$ als Wulfenit tetragonal ($a:c$ = 1:1,5771) und $PbCrO_4$ als Krokoït monoklin ($a:b:c$ = 0,9603:1: 0,9181, $\beta = 102^0 33'$). Herrn H. Schultze[2]) ist es gelungen, Mischungen beider darzustellen, die für die Isodimorphie beider Salze sprechen. Es entstanden theils tetragonale, theils monokline Mischkrystalle; merkwürdiger Weise waren die ersteren dunkler roth gefärbt als der Krokoït, während die letzteren, trotz vorherrschender Chromsäure, gelbe Farben besassen. Die procentische Zusammensetzung war folgende:

	Tetragonal			Monoklin		
	I	II	III	IV	V	
$PbMoO_4$ . . .	74	66	58	27	10	Proc.
$PbCrO_4$	26	34	42	73	90	„

Mischungen, welche mehr als 27 Proc. und weniger als 58 Proc. $PbMoO_4$ enthielten, konnten nicht erhalten werden, so dass auch hier, wie

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1881, **6**, 171. Vergl. die Kritik des Herrn Wyrouboff in Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 32 und das Referat über letztere in Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 644. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1863, **126**, 49. Herr Schultze giebt an, in tetragonaler Form das Ca-, Ba-, Sr- und Zn-Molybdat, sowie das Sr- und Cu-Wolframat, in monokliner Form das Cd, Co-, Ni-, Fe- und Mn-Molybdat erhalten zu haben. Das Ni- und das Co-Wolframat hält er für rhombisch, was wenig wahrscheinlich ist. Dass das Zn-Molybdat tetragonal krystallisirt, ist recht befremdlich und bedarf einer Bestätigung. Für die anderen tetragonalen Molybdate vergl. Th. Hiortdahl, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 411.

bei allen genauer studirten isodimorphen Mischungen eine Lücke zu verzeichnen ist. Das Mischungsschema würde lauten:

(tetragonal) 42 Proc. $PbCrO_4$ — $PbMoO_4$ 27 Proc. (monoklin).

Herr Rammelsberg[1]) hat es wahrscheinlich gemacht, dass in manchen Legirungen, z. B. von Cu und Zn, Cu und Sn, Au und Sn, Fe und Sn, Zn und Sb, Au und Sb, Au und Hg u. s. w. zum Theil isodimorphe Mischungen vorliegen. Zu weit gegangen ist es jedoch entschieden zu behaupten, dass Minerale wie Smaltin, Tesseralkies, Nickelin, Breithauptit isomorphe bezw. isodimorphe Mischungen, Legirungen von Co und Ni mit As und Sb seien.

Unzweifelhaft giebt es auch unter den Mineralen eine ganze Reihe solcher, welche in die eben besprochene Kategorie der isodimorphen Mischungen einzureihen wären, ebenso wie andere, welche unter die isomorphen Mischungen im engeren Sinne gehören. Da ein Experimentiren mit solchen meist widerstandsfähigen und widerspenstigen Körpern, wie es die Minerale sind, nicht gut durchführbar ist, so ist die Frage über die Zugehörigkeit der betreffenden Minerale zu der einen oder anderen Gruppe nur mit einiger Wahrscheinlichkeit und nur selten mit aller Sicherheit zu entscheiden.

Zu den direct isomorphen Mischungen dürften z. B. gehören: die rhomboëdrischen Carbonate, welche Mg, Fe, Mn, Zn neben einander führen; die Pyromorphite, Mimetesite, Vanadinite, Verbindungen von der gemeinsamen Formel $Pb_5M_3O_{12}Cl$, in welcher sich als M Phosphor, Arsen und Vanadin vertreten; viele andere gemischte Phosphate und Arsenate; Kalinatronfeldspathe, bestehend aus wechselnden Mengen Mikroklin $KAlSi_3O_8$ und Albit $NaAlSi_3O_8$[2]) u. s. w. Ob diese Verbindungen sich alle unbeschränkt oder z. Thl. nur im beschränkten Maasse mischen, wie es Herr Retgers für die direct isomorphen Dihydrophosphate des Kaliums und Ammoniums KH_2PO_4 und $NH_4.H_2PO_4$ (vergl. S. 187) wahrscheinlich gemacht hat, lässt sich mit Sicherheit nicht feststellen. Unter die letzteren wären jedenfalls zu setzen: die calciumhaltigen Wulfenite[3]), die bleihaltigen Aragonite (Tarnowitzit)[4]), die eisenhaltigen Enstatite (Bronzite, Hypersthene), bei denen das dem $MgSiO_3$ entsprechende andere Endglied $FeSiO_3$ in reinem Zustande noch nicht bekannt ist; molybdänhaltige Scheelite ($CaWO_4$)[5]) u. s. w.

Zu den isodimorphen Mischungen unter den Mineralen sind wohl zu rechnen: die chromhaltigen Wulfenite ($PbMoO_4$) (vergl. vor. S.), die calciumhaltigen Cölestine[6]), die zinkhaltigen Aragonite[7]), die Mg-haltigen Calcite und Ca-haltigen Magnesite [mit Doppelsalzbildung = Dolomit

---

[1]) Journ. pr. Chem. 1863, 89, 393. — [2]) Vergl. A. Beutell, Beiträge zur Kenntniss der schlesischen Kalinatronfeldspathe. Zeitschr. f. Kryst. 1883, 8, 351. — [3]) Vergl. V. von Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1883, 8, 583. — [4]) Vergl. C. Langer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 196, woselbst auch die frühere Litteratur. — [5]) H. Traube, N. Jahrb. f. Min. 1890, Beil.-Bd. 7, 232; W. H. Melville, Am. J. sci 1891 [3], 41, 138 (Powellit = Scheelit mit 62,07 Proc. MoO_3 und 10,86 Proc. WO_3). — [6]) Vergl. Arzruni, Zeitschr. d. geol. Ges. 1872, 24 477 bis 492, und Ber. d. chem. Ges. 1872, 5, 1043. Baerwald, Zeitschr. f. Kry‹ 1887, 12, 228. — [7]) Vergl. H. Traube, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 410.

$MgCa(CO_3)_2]$ [1]), vielleicht die Rhodonite $MnSiO_3$ wegen ihres Fe-Gehaltes, die Braunite $MnMnO_3$ wegen ihres Si-Gehaltes [2]), die Zirkone, welche anscheinend eine Neigung zur Bildung einer Molekularverbindung $ZrSiO_4$ besitzen [3]). Jedenfalls zeichnen sich alle die hier erwähnten Fälle, bis auf das erste Beispiel der Cr-haltigen Wulfenite, durch äusserst beschränkte Mischungsfähigkeit aus. Vielleicht gehören auch hierher die Minerale: Jalpait (regulär) und Stromeyerit (rhombisch) — beides Silberkupfersulfid bald mit Vorherrschen des einen, bald des anderen Metalls, also $(Ag, Cu)_2S$ und $(Cu, Ag)_2S$; Sylvanit (monoklin) und Krennerit (rhombisch), welchen die Formel $(Au, Ag)Te_2$, aber mit wechselndem Gehalt der beiden Metalle zukommt.

Dass die Verhältnisse nicht immer so einfach liegen, wie in den von Herrn Retgers dargestellten Fällen, lehrt das Beispiel des Alstonits und Barytocalcits. Letzterer, als Doppelsalz von der constanten Zusammensetzung $BaCaC_2O_6$, krystallisirt monoklin, also vollkommen abweichend von den rhombischen Componenten; während in dem Alstonit, nach allgemeiner Annahme, die beiden direct isomorphen Verbindungen $CaCO_3$ und $BaCO_3$ (Aragonit und Witherit) in wechselnden Verhältnissen [4]) zu isomorphen Mischungen zusammentreten. Herr Retgers erwähnt Doppelsalzbildung nur bei isodimorphen Körpern, nicht aber bei direct isomorphen, wie sie in unserem Falle vorliegen. Oder man müsste für $BaCO_3$ eine Dimorphie annehmen, und zwar zwei rhombische Modificationen, von denen die eine dem Aragonit noch näher stünde als der Witherit und sich im Alstonit wiederfände. Zur Aufstellung solcher Hypothese geben indessen die Beobachtungen keinen Anlass und zu der Aufrechterhaltung derselben keine Stütze.

Ebenso wenig aufgeklärt sind die Beziehungen der Arsenkiese von wechselnder Zusammensetzung zu einander und zu dem Markasit (FeS_2) und dem Löllingit ($FeAs_2$). Manche sehen die ersteren als Mischungen der beiden reinen Verbindungen an, Andere dagegen betrachten sie als ein normales Doppelsalz von der Zusammensetzung $FeAsS$. Ungezwungen lassen sich Markasit und Löllingit nicht als isomorph betrachten, ihrer zu sehr von einander abweichenden geometrischen Constanten wegen. Andererseits entsprechen die Arsenopyrite durchaus nicht der Zusammensetzung $FeAsS$ und dürfen also nicht als Doppelsalz von constantem chemischen Charakter gelten. Die Untersuchungen haben vielmehr gezeigt [5]), dass der As- und der S-Gehalt variabel ist, dass er sich aber auch nicht auf Mischungen von FeS_2 und $FeAs_2$ beziehen lässt. Zugleich zeigte es sich, dass der Wechsel in den Mengen an Arsen und Schwefel proportional ist mit der Grösse der Krystallwinkel bezw. den geometrischen

---

[1]) J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, 6, 227 und N. Jahrb. f. Min. 1891, 1, 132. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1864, 121, 318. — [3]) G. Rose, Pogg. Ann. 1859, 107, 602 und Marignac, Ann. chim. phys. 1860 [3], 60, 259. — [4]) Vergl. A. Becker, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 222. Ueber Mischungen von $CaCO_3$ und $SrCO_3$ (Emmonit) vergl. A. Cathrein, Zeitschr. f. Kryst. 1888, 14, 366. — [5]) Vergl. Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1878, 2, 430; Arzruni und Baerwald, ibid. 1883, 7, 337; Magel, Ber. Oberhess. Ges. Natur- und Heilkunde 1883, 22, 297. Auf das Spitzerwerden des (wahren) Prismenwinkels (110) . ($1\bar{1}0$) der rhombischen Schwefelarsenkiese mit zunehmendem Schwefelgehalt machte schon Herr F. Sandberger (Sitzungsb. Akad. München, math.-naturw. Klasse 1873, 139) aufmerksam.

Constanten, indem einer Zunahme der Axe *a* (Brachydiagonale) um 0,00001 eine solche von 0,00236 Proc. Schwefel entspricht, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist. Der Schwefelgehalt der mittleren Glieder der Reihe ist durch Interpolation aus demjenigen der beiden äusseren berechnet worden.

Fundort	Axe *a*	Schwefelgehalt	
		gefunden	berechnet
		Proc.	Proc.
Reichenstein	0,67092	18,051	—
Hohenstein	0,67725	19,585	19,547
Ehrenfriedersdorf	0,67811	19,761	19,748
Auerbach (Typ. II)	0,67830	19,911	19,795
„Plinian"	0,67960	20,08	20,099
Sala	0,68066	20,41	20,350
Auerbach (Typ. I)	0,68185	20,639	20,530
Joachimsthal	0,68215	20,52	20,701
Freiberg	0,68279	20,831	20,852
Binnenthal	0,68964	22,472	—

Herr Retgers[1]) meint, dass die Arsenkiese weder mit Markasit noch mit Arseneisen isomorph seien, sondern isolirt stehen, als Doppelsalz FeSAs, während Markasit höchstens bis zu 4,39 Proc. As und Löllingit im Maximum 7,22 Proc. S enthält[2]); dass letzteres Mineral nicht einmal im Verhältniss der Morphotropie zu den beiden ersten stehe, welche unter sich eine solche Beziehung aufweisen. Gegen diese Ansicht lässt sich einwenden, dass Löllingit ebenso gut dem Arsenopyrit gegenüber als morphotrop aufgefasst werden kann, wie der Markasit, denn es ist:

Löllingit . . . . $a:b:c$ = 0,6689 : 1 : 1,2331 [3])
Arsenopyrit . . . . . . „ = 0,6709 : 1 : 1,1888 bis
0,6896 : 1 : 1,1942
Markasit . . . . „ = 0,7623 : 1 : 1,2167 [4]).

Die in der Tabelle zum Ausdruck kommende Proportionalität lässt sich nicht wegleugnen, am wenigsten durch die Annahme des Herrn Retgers: „Die sehr seltenen Arsenkiese nach anderer Zusammensetzung (als FeAsS) werden, wie ich glaube, als inhomogene Mischungen (z. B. Umwachsungen von FeSAs um einen FeS_2-Kern) aufgefasst werden müssen" [5]). Es wäre höchst merkwürdig, wenn gerade die krystallisirten und für die Messung geeignetsten Varietäten, welche zum geringsten Theile der Zusammensetzung des Doppelsalzes entsprechen, inhomogene Mischungen sein sollten, während die derben Varietäten, welche, beiläufig bemerkt, durchweg noch andere Metalle und oft noch Antimon und Wismuth führen, der theoretischen Zusammensetzung genügten!

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 233; N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 151. — 2) Rammelsberg, Handb. f. Mineralchemie, 2. Aufl., 1875, 28 u. 58, Erg.-Heft 1886, 12. — 3) Nach Groth, Tabell. Uebers. 3. Aufl., 1889, 19. — 4) Gehmacher, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **13**, 245. — 5) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 234.

Einen erfolgreichen Schritt weiter, um die Zusammensetzung der Arsenkiese aufzuklären, hat neuerdings Herr Mats Weibull [1]) gemacht. Danach entsprächen die reinen Arsenkiese in der That der allgemeinen Formel $Fe(As, S)_2$, während die von letzterer abweichend zusammengesetzten sich durch nachweisbare und nachgewiesene Beimengungen von Magnetit, Pyrrhotin und anderen Mineralen erklären lassen. Die Mischungen finden aber nicht in jedem Verhältniss statt und leiten sich nicht von Markasit und Löllingit ab, sondern gruppiren sich um das von Herrn Weibull als „Normalarsenkies" bezeichnete Doppelsalz $FeAsS$, in welchem höchstens 10 Proc. durch Markasit oder höchstens 4 Proc. durch Löllingit ersetzt werden können. Als Menge des Schwefels, welche eine gleichsinnige Veränderung der a-Axe um 0,00001 hervorruft, stellt der genannte Forscher auf Grund eigener Beobachtungen 0,0026 Proc. fest, statt der oben angeführten von 0,00236 Proc., und berechnet unter Annahme des alten und ungenauen Hausmann'schen Werthes 0,752 für die a-Axe des Markasits diejenigen Axenlängen, welche bestimmten Mischungen entsprechen. Unaufgeklärt bleibt aber hierbei wie zuvor die Beziehung der Constanten des Markasits und des Löllingits zu den um den „Normalarsenkies" sich schaarenden Mischungen, denn aus den Zahlen, welche die gegenseitige Abhängigkeit zwischen der Länge der Axe a und dem Procentgehalt des Schwefels ausdrücken, gelangt man nach wie vor nicht zu dem richtigen Werthe der a-Axe des Markasits. Wenn in den mittleren Lagen, in welchen allein die Mischungen zu bestehen scheinen, die berechneten Werthe den beobachteten äusserst nahe kommen, so beruht dies wohl lediglich auf dem Umstande, dass der so sehr abweichende Werth des Markasits nur mit wenigen Procenten in die Rechnung eintritt. Jedenfalls liegt in der Arsenkiesreihe ein Fall vor, der sich ungezwungen in den Rahmen der sonstigen Kategorieen von Mischungen nicht einfügen lässt.

Zu den räthselhaften Körpern dürfen auch die von Herrn Fock [2]) untersuchten unterschwefelsauren Salze gerechnet werden. Dieselben fasst der genannte Forscher auf als isomorphe Mischungen eines Ammoniumsalzes $(NH_4)_2S_2O_6 . 1^1/_2 H_2O$ mit $\overset{II}{R}S_2O_6 . 1^1/_2 H_2O$ (wobei $\overset{II}{R} = Zn$, Cd, Fe, Ni, Co, Mn ist), wiewohl die meisten nahezu dem Molekularverhältniss 9 : 2 entsprechen. Die sechs Salze sind monoklin und einander isomorph, aber abweichend von dem ebenfalls monoklinen reinen Ammoniumsalz, da es mit nur $^1/_2 H_2O$ krystallisirt; mit den Hyposulfaten der zweiwerthigen Metalle sind ihre Gestalten nicht vergleichbar, da diese für sich mit $6 H_2O$ und im triklinen System krystallisiren. Die Constanten der „Mischkrystalle" sind folgende:

---

[1]) Bihang K. Svens. Vet.-Akad. Handb. 1891, 16 [2], Nr. 2 und Zeitschr. f. Kryst. 1892, 20, 1. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1888, 14, 340 und Einl. chem. Kryst. Leipzig 1888, 79.

[illegible]	$2A_{Na}$ (Winkel der opt. Axen in Glas)	Neigung der opt. Axeneb. geg. d. Axe c im stumpfen Winkel β
[illegible]	71½°	10°
[illegible]	—	—
[illegible]	72°	80°
[illegible]	74½°	83½°
[illegible]	74½°	77°
[illegible]	—	—

… chstehende Zusammen-
… esmal das Verhältniss
… ten angegeben, wie es
… nach den Ergebnissen
… (eingeklammert) ver-
… das zunächst liegende
… hältniss zu Grunde ge-

[illegible]	RS_2O_6 … H_2 … oc.	Summe	Mol.-Verh.
[illegible]	19,90 (20,07)	99,09 (100)	9 : 2
[illegible]	18,12 (18,43)	98,83 (100)	5 : 1
[illegible]	38,36 (40,11)	99,86 (100)	2 : 1
[illegible]	27,43 (26,64)	99,52 (100)	3 : 1
[illegible]	19,90 (19,49)	100,22 (100)	9 : 2
[illegible]	18,90 (19,66)	98,84 (100)	9 : 2
[illegible]	18,86 (19,66)	99,01 (100)	9 : 2
[illegible]	19,23 (19,42)	98,18 (100)	9 : 2

… Tabelle des Gedankens
… gen, sondern Molekular

verbindungen vorliegen, zumal die besser stimmenden Analysen alle auf ein und dasselbe Molekularverhältniss 9:2 führen. Es würde dann die Isomorphie all derartiger Verbindungen an sich nichts Wunderbares mehr haben. Jedenfalls liegt diese Deutung näher, als die einer Vertretung von zweiwerthigen Elementen durch $(NH_4)_2$, die bei den gegenwärtigen Erfahrungen isolirt dastehen würde[1]).

Einen anderen merkwürdigen Fall des Zusammenkrystallisirens von an sich nicht isomorphen und auch chemisch nicht analogen Verbindungen beschrieb schon früher Herr Fock[2]). Es sind dies die Hyposulfate des Kaliums, Thalliums und Strontiums, von denen die beiden ersteren der Formel $\overset{I}{R}_2S_2O_6$ entsprechen und letzteres $SrS_2O_6 . 4H_2O$ ist. An sich hat das Zusammenkrystallisiren der beiden ersten Hyposulfate nichts Unerwartetes, aber es stellte sich die Form der Mischkrystalle als von derjenigen der beiden reinen Verbindungen abweichend heraus. Ebenso ist mehrfach (z. B. bei den Vitriolen) der Fall eingetreten, dass zwei Verbindungen, welche an sich in stabiler Form mit verschiedenem Wassergehalt auftreten, in ihren Mischungen entweder mit ebenso viel Molekeln H_2O krystallisiren, wie das eine oder wie das andere Salz. Hier liegen aber Mischungen $(Tl_2, Sr)S_2O_6$ bezw. $(K_2, Tl_2, Sr)S_2O_6$ vor, bei denen die Atome sich äquivalent vertreten. Das Ergebniss der Untersuchung ist kurz folgendes:

$K_2S_2O_6$, hexag.-trapezoëdr.-tetartoëdr.	$a:c$	$= 1:0{,}6467$	
$Tl_2S_2O_6$, monoklin	$a:b:c$	$= 0{,}9262:1:0{,}3986$	$\beta = 96^0\,58'$
$(K, Tl)_2S_2O_6$, rhombisch	„	$= 0{,}5700:1:1{,}4547$	
$(Tl_2, Sr)S_2O_6$, „	„	$= 0{,}5674:1:1{,}3688$	
$(K_2, Tl_2, Sr)S_2O_6$, „	„	$= 0{,}5914:1:1{,}3588$	

Die drei rhombischen Mischungen haben ausserdem eine durchaus entsprechende optische Orientirung, indem die Ebene der optischen Axen bei allen $\{010\}$ ist und die erste Mittellinie mit der Axe c zusammenfällt.

Die Thatsache, dass die Mischkrystalle in beiden Fällen von denen der Componenten in ihren Symmetrieverhältnissen abweichen, führt Herr Fock auf Trimorphie der beiden Hyposulfate der einwerthigen Elemente und auf die Isomorphie des Strontiumsalzes im wasserfreien Zustande mit der rhombischen (labilen) Modification der beiden ersteren zurück. Analoges hat Herr Lecoq de Boisbaudran (vergl. S. 203) bezüglich des Zustandekommens von Mischungen von für sich labilen Modificationen nachgewiesen. Herr Wyrouboff[3]) hat gegen die obige Annahme der Trimorphie Einwände erhoben, dieselben sind aber von anderer Seite[4]) später widerlegt worden. Ob aber zwischen $\overset{I}{R}_2S_2O_6$ und SrS_2O_6 eine wirkliche Isomorphie anzunehmen, oder ob die Formähnlichkeit auf Morphotropie zurückzuführen ist — mag dahingestellt bleiben. Mehren sich Beispiele von äquivalenten Vertretungen ungleichwerthiger Atome, so werden derartige Fälle jedenfalls von den verbreiteteren, bei denen Atom für Atom vertreten werden, zu sondern sein, so lange man sich nicht rückhaltlos

[1]) Vergl. übrigens desselben Forschers Arbeit über merkwürdige Vanadate: Zeitschr. f. Kryst. 1889, 17, 1. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1881, 6, 160. — [3]) Bull. Soc. Minér. de Fr. 1882, 5, 32. — [4]) Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 644 (Referat von Arzruni).

zu der Ansicht bekennt, dass die Atome verschiedener Elemente nur Polymerisationszustände eines und desselben Grundstoffes darbieten.

Alle letztangeführten Beispiele lehren uns, wie weit wir von einer befriedigenden Erklärung für die vorliegenden, hierher gehörenden Thatsachen entfernt sind. Noch mehr beweisen es die merkwürdigen Ergebnisse, zu denen Herr O. Lehmann bei seinen Untersuchungen der Mischkrystalle mit Hülfe des Mikroskopes gelangte, indem er ziemlich fern von einander stehende Körper zum Zusammenkrystallisiren brachte [1]). Manche dieser Thatsachen lassen freilich mit unseren bisherigen Anschauungen in Einklang zu bringende Deutungen zu, andere hingegen zwingen uns noch entschiedener das Bekenntniss der Unwissenheit ab.

Schichtkrystalle, orientirte Verwachsungen und Ueberwachsungen.

Durch Versuche der Herren Gernez, Lecoq de Boisbaudran, J. M. Thomson [2]) und W. P. Bloxam [3]) mit übersättigten Lösungen ist es erwiesen, dass, wenn man in eine solche Lösung eines Salzes ein festes Theilchen eines isomorphen Körpers hineinträgt, die Krystallisation des gelösten Salzes veranlasst wird. Es hat sich indessen gezeigt, dass auch ein Krystall einer mit dem in Lösung befindlichen Körper isodimorphen Substanz, ja einer abweichend zusammengesetzten, aber zum Theil dieselben Elemente enthaltenden Verbindung die gleiche Wirkung hervorrufen kann. Vitriole mit abweichendem Wassergehalt z. B. beeinflussen sich in dieser Hinsicht gegenseitig. Gegenüber einer übersättigten Lösung von $MgSO_4.7H_2O$ verhalten sich activ die isomorphen: $ZnSO_4.7H_2O$, $NiSO_4.7H_2O$, die isodimorphen $CoSO_4.7H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$, endlich auch der verwandte, aber wasserärmere Vitriol $NiSO_4.6H_2O$. Unwirksam sind dagegen vollkommen abweichend zusammengesetzte Salze

---

[1]) Vergl. O. Lehmann, Molekularphysik 1888, **1**, 427 ff.; ebenso die frühere Zusammenstellung in Ber. chem. Ges. 1884, **17**, 1733. — Ihrer Tendenz nach gehören hierher auch die Arbeiten des Herrn Brügelmann (Chem. Centralbl. 1882, Nr. 33 und Ber. chem. Ges. 1882, **15**, 1833 bis 1841; Chem. Centralbl. 1883, Nr. 30, 31, 32; Chem. Centralbl. 1884, Nr. 44 u. 45 und Ber. chem. Ges. 1884, **17**, 2359), dieselben sind indessen so absonderlich — Herr Brügelmann behauptet, wenn ich ihn recht verstehe, dass man überhaupt jedes Salz mit jedem anderen krystallisiren lassen kann —, dass hier auf die Einzelheiten einzugehen nicht der Ort ist. Diese Arbeiten haben übrigens von maassgebenden Seiten her eine wohlverdiente Zurückweisung erfahren. Vergl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 523 bis 529 und 1885, **10**, 102; Marignac, Arch. sc. phys. nat. 1884 [3], **11**, 399 bis 407; Kopp, Ber. chem. Ges. 1884, **17**, 1105. — Hieran schliesst sich der schon erwähnte Aufsatz des Herrn O. Lehmann in Ber. chem. Ges. 1884, **17**. 1733 an, in welchem Meinungsunterschiede zwischen ihm und H. Kopp erörtert werden. Vergl. ferner Marignac, Ber. chem. Ges. 1884, **17**, 2831; O. Lehmann, ibid. S. 2885. — Auf diese Kritiken antwortete Herr Brügelmann abermals („Ueber Krystallisation etc., vierte Mitth. 1886, Separatabdr.; wahrscheinlich aus Chem. Centralbl.), indessen mit zweifelhaftem Erfolg. — [2]) Journ. chem. Soc. London 1879 [2], **35**, 196; Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 94. — [3]) Gemeinschaftlich mit J. M. Thomson, Journ. chem. Soc. London 1882 [2], **41**, 379; Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 618.

wie $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ u. s. w. Dass nicht die Gestalt allein die Activität verursacht, sieht man an der vollkommenen Unwirksamkeit von $NaCl$, $FeFe_2O_4$ (Magnetit) in übersättigten Alaunlösungen, während die verschiedenen Alaune einander gegenüber activ sind. Manchmal beeinflussen sich entfernt verwandte Salze: das Doppelsalz $Zn_3Cu(SO_4)_4 . H_2O$ krystallisirt z. B. aus übersättigter Lösung auf Veranlassung von $ZnSO_4 . 7H_2O$ bezw. $CuSO_4 . 5H_2O$.

Mit diesen Erscheinungen stehen offenbar im Zusammenhange die orientirten, regelmässigen, parallelen Verwachsungen, Einschlüsse, Ueberwachsungen und die sogenannten Schichtkrystalle. In manchen Fällen stehen die beiden betheiligten Körper allerdings im Verhältniss der Isomorphie, Dimorphie oder Isodimorphie zu einander, in anderen haben sie eine partielle chemische Beziehung oder eine annähernde, oft nur theilweise geometrische Aehnlichkeit, oder aber entbehren in weiteren Fällen jeglicher, sei es chemischer, sei es geometrischer Analogie und liefern doch regelmässige Verwachsungen. Die regelmässigste Verwachsung ist selbstverständlich bei isomorphen Körpern anzutreffen, bei denen eine vollkommen übereinstimmende Orientirung möglich ist, z. B. bei den rhomboëdrischen Carbonaten. Sind die Körper heteromorphe Modificationen einer und derselben Substanz, so können sie ebenfalls regelmässig orientirt verwachsen, da sie aber meist verschiedenen Symmetriegesetzen folgen, so fallen bei ihnen nur bestimmte Richtungen zusammen, welche nicht immer Symmetrierichtungen entsprechen. Beispiel: Aragonit und Calcit, letzterer von der Gestalt $\{21\bar{3}1\}$; eine Axe *a* des Calcits fällt mit der Axe *a* des Aragonits und die Axe *b* des letzteren mit einer scharfen Kante des Skalenoëders zusammen[1]). Aehnliches bei Pyrit und Markasit[2]). Von den isodimorphen Körpern in paralleler Verwachsung bieten Orthoklas [monoklin $(K, Na)AlSi_3O_8$] und Albit [triklin $(Na, K)AlSi_3O_8$] das beste Beispiel: sie verwachsen in der Weise, dass ihre Axen *c* und die Normalen zu denselben in den Flächen $\{010\}$ parallel stehen.

Unter den stofflich verschiedenen Körpern sind diejenigen, die einem und demselben System angehören, in ihren Verwachsungen entsprechend auch symmetrischer orientirt. So fallen bei Xenotim, YPO_4, und Zirkon, $(Zr, Si)O_2$, welche beide tetragonal sind, die entsprechenden Symmetrieaxen; bei den monoklinen Mineralen Augit $\begin{cases} CaMgSi_2O_6 \\ \overset{II}{R}AlSiO_6 \end{cases}$ und Hornblende $\begin{cases} CaMg_3Si_4O_{12} \\ \overset{II}{R}_2Al_2Si_2O_{12} \end{cases}$ die Symmetrieaxe und die zu dieser normale Verticalaxe zusammen. Gehören die beiden Körper, bei unähnlicher Zusammensetzung, verschiedenen Systemen an, so gilt bei ihnen Aehnliches, wie das für die dimorphen Körper Gesagte. Cyanit (triklin Al_2SiO_5) und Staurolith (rhombisch $FeAl_4Si_2O_{11}$) verwachsen in der Weise, dass ihre Längsrichtungen und $\{100\}$ des ersteren mit $\{010\}$ des zweiten zusammenfallen. — Zahlreiche Beispiele von regelmässigen Verwachsungen bei Mineralen führt A. Sadebeck in seiner „Angewandten Krystallogra-

---

[1]) G. Rose, Pogg. Ann. 1854, **91**, 147. — [2]) A. Sadebeck, Pogg. Ann. 1878, Erg.-Bd. **8**, 625; C. O. Trechmann, Miner. Magazine 1891, **9**, 209.

phie"[1]) und seinen Arbeiten über Markasit und regelmässige Verwachsungen[2]) an, auf welche verwiesen werden mag.

Regelmässige Verwachsungen verschiedener in Laboratorien erzeugter Substanzen studirte, namentlich auf Grund ihres Verhaltens unter dem Mikroskop, in grosser Anzahl Herr O. Lehmann[3]); darunter Substanzen der heterogensten Zusammensetzung und Gestalt. Derartige Versuche sind schon recht früh angestellt worden. So behauptet Wakkernagel[4]), dass es ihm gelungen sei, Bleinitrat orientirt auf Alaun, letzteres Salz (allerdings nur einen Krystall) auf Boracit, $Mg_7 B_{16} O_{30} Cl_2$, zu erhalten. Frankenheim berichtet[5]), dass Jodkalium auf Glimmerplatten, Natriumnitrat auf Gyps und Glimmer orientirt ausgeschieden wird, d. h. dass die ausgeschiedenen Kryställchen zu einander in paralleler oder in Zwillingsstellung sich ablagern, dagegen vollkommen regellos, sobald als Unterlage Glas dient. — Die Versuche Wakkernagel's, welche H. Kopp[6]) sich die Mühe nahm, zu wiederholen, haben sich allerdings als nicht unbedingt richtig erwiesen; die Erfahrungen hinsichtlich der regelmässigen

---

[1]) Berlin 1876, S. 244 bis 249. — [2]) Pogg. Ann. 1878, Erg.-Bd. **8**, 625. Wiedem. Ann. 1878, **5**, 576 (Arsenopyrit und Pyrit, Tetraëdrit und Chalkopyrit). An erster Stelle ist auf S. 661 letzte Zeile $a : \frac{1}{2} a : \frac{1}{3} c$ in $a : \frac{1}{2} a : \frac{1}{3} a : c$ zu corrigiren. Diesen Fehler hat Herr O. Lehmann in seine „Molekularphysik" 1888, **1**, 397 übernommen. Weitere Litteratur für regelmässige Verwachsungen: Sadebeck, Zeitschr. geol. Ges. 1872, **24**, 427 (Tetraëdrit und Chalkopyrit); G. Rose, Pogg. Ann. 1869, **139**, 117 (verschiedene Glimmer, Pennin, Hämatit); G. vom Rath, Zeitschr. geol. Ges. 1862, **14**, 414 (Rutil und Hämatit); Derselbe, Pogg. Ann. 1874, Erg.-Bd. **6**, 232 und N. Jahrb. f. Min. 1876, 386 ff. (Augit und Hornblende, Hämatit und Magnesioferrit, Augit und Biotit, Rutil und Brookit, Quarz und Calcit). Für die Verwachsung von Quarz und Calcit sind ferner zu vergleichen: vom Rath u. Frenzel, Pogg. Ann. 1875, **155**, 17; E. S. Dana, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 39, woselbst auch die frühere Litteratur; Haidinger, Handb. d. bestimm. Miner. 1845, 279 (Calcit und Barytocalcit); Seligmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 340 (Rutil und Magnetit); Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 575 (Magnetit und Hämatit). — [3]) Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 490; 1885, **10**, 338. Eine Zusammenstellung seiner Beobachtungen nach dieser Richtung hin gab Herr Lehmann in seiner „Molekularphysik", Leipzig 1888, **1**, 400. Vergl. ferner Geuther, Ann. Chem. Pharm. 1883, **219**, 56 (PbO und PbO_2). — [4]) Kastner's Archiv f. d. gesammte Naturlehre 1825, **5**, 293 bis 314; „Ueber den Wirkungskreis der Krystalle" mit einem „Zusatz" von Kastner, S. 314 u. 315. Wakkernagel hat bei dieser Gelegenheit, um den „Wirkungskreis" festzustellen, die in die Lösung zu hängenden Krystalle mit Firniss, Lack oder Wachs überzogen und dabei ein Weiterwachsen derselben beobachtet. Die „Grenze des Wirkungskreises", d. h. die Entfernung, bei welcher ein regelloses Wachsen stattfindet, hat er nicht feststellen können. Frankenheim (Pogg. Ann. 1836, **37**, 516) äusserte diesen Versuchen gegenüber die Vermuthung, dass „ein Theil der Auflösung zu dem Krystall gedrungen sei und eine stetige Verbindung zwischen der Auflösung und dem Krystall hervorgebracht hatte". Später wies H. Kopp (Ann. Chem. Pharm. 1855, **94**, 118), übrigens ohne auf Wakkernagel's Versuche Bezug zu nehmen, nach, dass das Weiterwachsen eines mit einem Collodiumhäutchen versehenen und in die Lösung wieder hineingebrachten Krystalles von dem Umstande herrührt, dass die Collodiumschicht den Krystall nicht vollständig deckt und namentlich an den Kanten eine unmittelbare Berührung des Kernkrystalles mit der Lösung stattfindet. Herr L. Bombicci hat freilich behauptet (Mem. Accad. Bologna 1876 [3], **7**, 123), dass „isoorientirende Einflüsse" so weit zu wirken vermögen, dass aus einer in einem Becherglase befindlichen Lösung von $NaNO_3$ sich Krystalle dieses Salzes in paralleler Lage zu einem Kalkspathrhomboëder, welches als Untersatz für das Becherglas diente, ausschieden! — [5]) Pogg. Ann. 1836, **37**, 516. — [6]) Ber. chem. Ges. 1882, **15**, 1653.

Verwachsungen der heterogensten Substanzen sind jedoch, wie schon gezeigt wurde, ohnehin so zahlreich, dass sie sich nicht wegleugnen lassen und jedenfalls nicht dazu eignen, einen Anhalt für die Beurtheilung einer eventuellen Isomorphie zwischen den beiden betheiligten Substanzen darzubieten.

Unter sämmtlichen Fällen von Ueberwachsungen weist derjenige des Calcits $CaCO_3$ durch Natronsalpeter $NaNO_3$ (auch wohl des Aragonits $CaCO_3$ durch Kalisalpeter KNO_3) entschieden die ausgedehnteste Litteratur auf. Er ist auch immer wieder ins Feld geführt worden, um die Isomorphie zwischen diesen so verschiedenartig zusammengesetzten, aber in ihren geometrischen Constanten und ihrem physikalischen Verhalten (Spaltbarkeit, Doppelbrechung, Molekularvolum) allerdings einander sehr nahe stehenden Substanzen zu beweisen. (Vergl. auch S. 97.) Die Argumentation lautet: wirklich isomorphe Körper, z. B. die Alaune, die Vitriole, haben u. A. die Fähigkeit, sich gegenseitig zu überwachsen, folglich sind diejenigen Substanzen, welche Schichtkrystalle zu bilden vermögen — also auch die erwähnten Nitrate und Carbonate — isomorph. Diese Beweisführung, auf der nun weiter gebaut wurde, um auch die chemische Zusammensetzung der beiden Verbindungen mit einander in Einklang zu bringen, ist indessen fehlerhaft, da sie die Frage, ob nicht auch offenkundig nicht isomorphe Körper Ueberwachsungen liefern können, aus dem Kreise der Erörterungen ausgeschlossen hat. Für die Isomorphie von $NaNO_3$ und Calcit haben sich mehr oder weniger entschieden Marx [1]), Frankenheim [2]), Graf Schaffgotsch [3]), de Senarmont [4]), G. Rose [5]), Johnston [6]), Delafosse [7]), H. Kopp [8]), Herr Lothar Meyer [9]), die Herren Lecoq de Boisbaudran und Gernez [10]), und neuerdings wiederum H. Kopp [11]), Herr G. Tschermak [12]) und

---

[1]) Schweigg. Journ. 1827, **49** (= Jahrb. d. Chem. und Phys. **19**), 166. — [2]) Lehre von der Cohäsion, Breslau 1835, S. 353; Pogg. Ann. 1836, **37**, 516; 1837, **40**, 447; 1854, **92**, 354; 1854, **93**, 14; 1860, **111**, 1. An der ersten der hier erwähnten Stellen nennt Frankenheim als ersten Beobachter dieser Ueberwachsungen Marx, während dieser (l. c.) die Isomorphie des $NaNO_3$ mit dem Calcit als von Anderen schon längst beobachtet bezeichnet. — [3]) Pogg. Ann. 1839, **48**, 335. — [4]) Compt. rend. 1854, **38**, 105. C. v. Hauer schreibt de Senarmont auch die Beobachtung der Ueberwachsung von Aragonit durch Kalisalpeter zu (Sitzungsb. Akad. Wien 1860, **39**, 612). Ich habe die Arbeiten des französischen Forschers daraufhin durchgesehen, aber nirgends eine darauf bezügliche Angabe gefunden. — [5]) Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 104. G. Rose erwähnt einen von ihm selbst angestellten und gelungenen Versuch über Fortwachsung des Aragonits in einer Lösung von Kalisalpeter, aber nicht den entsprechenden de Senarmont's. — [6]) Philos. Mag. 1838, **12**, 480. — [7]) Compt. rend. 1851, **32**, 535. „Plesiomorphismus" = Isomorphismus bei vollkommen abweichender chemischer Zusammensetzung. Vergl. Anm. 5, S. 93. — [8]) Theor. Chemie (Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie **1**) 1863, S. 152 u. 183. „Uebereinstimmende Krystallformen ohne Analogie in der atomistischen Zusammensetzung." Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 1863, **125**, 372. — [9]) Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 53. Herr Lothar Meyer glaubte, dass der Versuch des Hineinhängens von Calcit in eine Lösung von $NaNO_3$ neu sei. „Aus dem wirklichen Isomorphismus von $NaNO_3$ und $CaCO_3$ sind wir nicht berechtigt, einen Isomorphismus von Ca mit Na und C mit N zu erschliessen." — [10]) Ich citire nach Herrn Ch. Friedel, Bull. soc. chim. 1872, **17**, 482, woselbst offenbar in Folge eines Druckfehlers der Name Gerisez steht. Das Citat beschränkt sich auf die Nennung der beiden Forscher, so dass ich trotz eifrigen Suchens die gemeinten Arbeiten nicht ausfindig machen konnte. — [11]) Ber. d. chem. Ges. 1879, **12**, 914; 1882, **15**, 1653. — [12]) Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1881, **4**, 99.

Herr Mallard [1]), gegen dieselbe Mitscherlich [2]), Herr Ch. Friedel [3]), Herr Groth [4]) und letzthin Herr Retgers [5]) ausgesprochen.

Nach Frankenheim findet die Verwachsung des Calcits und Natronsalpeters in der Weise statt, dass auf eine Rhomboëderfläche des ersteren die Rhomboëder der zweiten Verbindung sich anlagern, wobei entweder je eine Rhomboëderkante beiden gemeinsam (bezw. parallel) ist, während die entsprechenden anderen beiden etwa 1° mit einander einschliessen, oder eine Rhomboëderkante des $NaNO_3$ der kürzeren Diagonale der Rhomboëderfläche des Calcits parallel liegt [6]). Abweichend davon giebt de Senarmont die Verwachsung in durchaus paralleler Stellung der Axen (also auch der Hauptschnitte) an, was auch H. Kopp bestätigt [7]).

Von sämmtlichen Anhängern der Isomorphie der hier in Rede stehenden Substanzen versucht nur Herr Tschermak eine Erklärung für dieselbe zu geben. Er sagt (l. c. S. 119): „Im Ganzen wird man hier an die Isomorphie der Plagioklase, also an die des Albites und Anorthits erinnert. Auch hier kommen als Metalle Natrium und Calcium in Vergleich, und auch hier zeigt sich in den Atomgewichten der Säurebildner Al und Si beinahe Gleichheit ($Al_2 = 55$, $Si_2 = 56$, wie $N = 14$, $C = 12$)“, und fährt fort: „Die Isomorphie von Natrium- und von Calciumverbindungen, welche ausserdem noch in mehreren anderen Mineralen beobachtet wird, scheint demnach ausser der gleichen Atomzahl bestimmte andere Quantitätsverhältnisse vorauszusetzen. Da das Natrium einwerthig, das Calcium zweiwerthig erscheint, so kann diese Isomorphie immer nur bei solchen Verbindungen stattfinden, welche in qualitativer Beziehung ungleichartig sind. Was also für manche Forscher befremdlich war, als ich die Isomorphie der Plagioklase hervorhob, ist nicht zufällig, sondern geradezu nothwendig.“ Von dem in gegenwärtiger Schrift vertretenen Standpunkte aus sind indessen die Plagioklase keine isomorphen, sondern morphotrope Mischungen, auch Ca und Na-Verbindungen niemals isomorph. Wenn andererseits sowohl Herr Tschermak als auch vor ihm H. Kopp (vergl. Anm. 8, a. v. S.) die nahe Uebereinstimmung der Molekularvolume [8]) zur Stütze der Isomorphie von $CaCO_3$ und $NaNO_3$ anführen, so lässt sich darauf erwidern, dass wohl isomorphe Körper

---

[1]) Bull. soc. franç. de Min. 1886, **9**, 117. — [2]) Vulkan. Ersch. d. Eifel (Abh. Akad. Berlin 1865), S. 11. „Körper von ganz verschiedener Natur.“ Mitscherlich hatte, wie G. Rose berichtet (vergl. Anm. 5, a. v. S.), auch auf einen Dolomitkrystall von Traversella eine dicke Decke von $NaNO_3$ erhalten. — [3]) Bull. soc. chim. 1872, **17**, 482. Herrn Friedel gelangen die Versuche nicht. Vergl. auch Bull. soc. franç. de Min. 1886, **9**, 123. — [4]) Tabell. Uebers. d. Min. 2. Aufl. 1882, 44; 3. Aufl. 1889, 50. „Ueber die Molekularbeschaffenheit der Kryst.“ Festrede, München 1888, S. 8, Anm. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 503; 1890, **5**, 460; N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 147. — [6]) Pogg. Ann. 1836, **37**, 519; 1860, **111**, 29. — [7]) Ber. d. chem. Ges. 1879, **12**, 917, Anm. Die Behauptung des Herrn Lothar Meyer (Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 53): „Der Kern des gebildeten Krystalles besteht aus Kalkspath, dem sich der Natronsalpeter mit vollkommenem Parallelismus aller Flächen und Kanten auflagert, so dass es durchaus den Anschein hat, als wüchse der Krystall in der Lösung seiner eigenen Substanz“, ist wohl nicht wörtlich zu nehmen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass der Rhomboëderwinkel beim Calcit 105° 4′, hingegen beim Natronsalpeter 106° 30′ beträgt. — [8]) $CaCO_3$: Mol.-Gew. = 100, spec. Gew. = 2,72, Mol.-Vol. = 100 : 2,72 = 36,76. $NaNO_3$: Mol.-Gew. = 85, spec. Gew. = 2,29, Mol.-Vol. = 85 : 2,29 = 37,1.

ähnliche Molekularvolume besitzen, dass aber nicht Körper von ähnlichem Molekularvolum isomorph zu sein brauchen. Und dieser Einwand ist von keiner Seite so ausdrücklich vorgebracht worden, als von H. Kopp selbst[1]). „Bei einer sehr kleinen Verschiedenheit der Atomvolume (wir sagen: Molekularvolume) ist Isomorphismus möglich, aber er ist dadurch nicht absolut bedingt. Isomorphismus bedingt eine hinlänglich kleine Verschiedenheit der Atomvolume, aber nicht umgekehrt. Denn die Verschiedenheit der Atomvolume zwischen Aragonit und Eisenspath ist kleiner, als die zwischen Zinkspath und Kalkspath, und doch sind die letzteren beiden Körper isomorph, die ersteren aber nicht.“ — Zwei Körper können aber bei ähnlichen Molekularvolumen zufällig auch isogon sein und es sind dann die Bedingungen zum Zustandekommen von Schichtkrystallen gegeben, weil eben in solchem Falle die Molekel nicht nur in ihrem Volum, sondern auch in ihrer Gestalt übereinstimmen.

Aehnlich ist die von Herrn Groth vertretene Ansicht: „Zweierlei Moleküle von sehr verschiedener Molekulargrösse können wohl, jede Art für sich, zu einem Aufbau von übereinstimmender Structur sich vereinigen, aber niemals können sie mit einander gemischt einen homogenen Krystall liefern. Hierin dürfte wohl die einfache Erklärung für die Thatsache liegen, dass gewisse nicht chemisch analoge[2]) Körper, welche sehr ähnliche Krystallstructur besitzen, wie Natronsalpeter und Kalkspath, zwar im Stande sind, der eine auf den Krystallen des anderen als regelmässige Fortwachsung zu krystallisiren, niemals aber isomorphe Mischungen zu liefern“ (vergl. oben Anm. 4 a. v. S.). In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung befindet sich auch Herr Retgers: „Dies Beispiel (von inhomogenen Krystallen) beweist uns, wie wenig Werth die oft als Mittel zum Nachweis der Isomorphie so hoch gerühmten parallelen Umwachsungen oder Orientirungen haben, welche durch das immer angeführte Beispiel der Umwachsung von $NaNO_3$ um Kalkspath zu einer durchaus unberechtigten Bedeutung gekommen sind. Das Phänomen ist nicht beschränkt auf isomorphe, sondern erstreckt sich auch auf morphotrope Körper, ja sogar auf chemisch ganz abweichende Körper, wie es den mikroskopirenden Petrographen schon längst bekannt ist.“ Nach Anführung einiger Beispiele von Parallelverwachsungen von chemisch einander fernstehenden Körpern, fährt der Verfasser fort: „Die ganze Erscheinung hat also nicht den geringsten Werth für chemische Schlussfolgerungen. Es ist weiter nichts als ein Influenciren auf die Richtung bei der Ausscheidung aus dem flüssigen in den festen Zustand und sehr gut vergleichbar dem sich parallel Orientiren von Eisenstäbchen in der Nähe eines starken Magnetes[3]).“ Stimmt man diesem Standpunkte bei, so wird man kaum der von Herrn Lothar Meyer ausgesprochenen Erwartung sich anschliessen. „Voraussichtlich“, meint dieser Forscher, „wird sich dasselbe Verfahren (des Ueberwachsenlassens nämlich) allgemein anwenden lassen zur Entscheidung der Frage, ob die Gleichheit der Krystallform einer löslichen und einer unlöslichen Verbindung auf wirklichem oder scheinbarem Isomorphismus beruht[4])“.

---

[1]) Pogg. Ann. 1841, **53**, 448, Anm. — [2]) Soll heissen: „chemisch nicht analoge“. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 460. — [4]) Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 53.

Aus Vorstehendem darf eher geschlossen werden, dass parallele Umwachsungen keinesfalls immer zur Annahme einer Isomorphie der beiden betheiligten Substanzen berechtigen, dass vielmehr, streng genommen, nur diejenigen dieser Fälle für eine Isomorphie sprechen, bei denen die Beziehungen der beiden in Betracht kommenden Körper sich nicht nur auf Bildung von Schichtkrystallen beschränken, sondern sich auch noch im Zustandekommen von Mischkrystallen äussern.

C. v. Hauer, einer der vorzüglichsten Erforscher krystallogenetischer Vorgänge [1]), ist freilich der Ansicht, „dass das Uebereinanderwachsen von zwei Verbindungen ein untrügliches Kriterium für jene krystallische Verwandtschaft giebt, die auf dem Wege der krystallographischen vergleichenden Bestimmung nicht mit gleicher apodiktischer Sicherheit sich ermitteln lässt, da die gleiche Form und ähnliche Zusammensetzung nicht in allen Fällen sie verbürgt [2])“. Allein die ausdrückliche Betonung „gleicher Form und ähnlicher Zusammensetzung“ einerseits, sowie andererseits die Anführung ausschliesslich solcher Fälle von Ueberwachsungen, bei denen die betheiligten Einzelsubstanzen sich auch durch die Fähigkeit, Mischkrystalle zu erzeugen, als durchaus isomorph erweisen, liefern den Beweis, dass auch der ebengenannte maassgebende Forscher auf dem hier vertretenen Standpunkte sich befand und den von ihm eingeführten treffenden Ausdruck „Episomorphie“ bezw. „episomorphe Krystallbildungen [3])“ nur auf Schichtkrystallbildungen direct isomorpher Körper angewandt wissen wollte. — Die oben gestellte Anforderung zur Beurtheilung isomorpher Körper, nach welcher das Zustandekommen von Schichtkrystallen kein ausreichendes affirmatives Kriterium gewährt, dass wirklich isomorphe Körper vielmehr im Stande sein müssen, auch zu Mischkrystallen zusammenzutreten, setzt freilich als Bedingung einen nahezu gleichen Grad von Löslichkeit der sich mischenden Substanzen voraus; warum sollte aber nicht auch diese Eigenschaft als eine für den Isomorphismus wesentliche angesehen werden? Es käme hierbei auf eine Definition oder Präcisirung des Begriffes „nahezu gleicher Grad von Löslichkeit“ an. Nach C. v. Hauer's Untersuchungen [4]) stellt es sich heraus,

---

[1]) Sitzungsber. Akad. Wien 1860, **39**, 438 und 611; 1866, **53**, 221; Verh. geol. Reichsanst. 1877, 45, 57, 75, 90, 162, 296; 1878, 185, 315; 1880, 20, 181. — [2]) Verh. geol. Reichsanst. 1880, 187. — [3]) Sitzungsb. Akad. Wien 1860, **39**, 611. — [4]) Sitzungsb. Akad. Wien 1866, **53**, 226. Die Frage der Löslichkeit isomorpher Salze und des Verhaltens von Krystallen in Lösungen isomorpher Substanzen zu behandeln, würde zu weit führen. Es mag daher auf die Arbeiten von C. v. Hauer in Sitzungsb. Akad. Wien 1866, **53**, 226 und Verh. geol. Reichsanst. 1880, 22, von Herrn Rüdorff in Pogg. Ann. 1873, **148**, 456 bis 475 und 555 bis 579, in Sitzungsb. Akad. Berlin 1885, **1**, 355, hingewiesen werden. Vergl. ferner Klocke, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 126, 293, 298, 552; ibid. 1880, **4**, 76; Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. min. de Fr. 1879, **2**, 37, 41, 103; Compt. rend. 1879, **88**, 629; Robinson, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1878, **9**, 732. Die ältere Litteratur findet sich in den Arbeiten von Klocke. Nach C. von Hauer (Verh. geol. Reichsanst. 1880, 23) „zeigt sich die gesättigte Lösung eines Salzes für Krystalle einer zweiten, damit isomorphen Substanz als abgestumpft, wenn ihre Löslichkeit eine wesentlich verschiedene, d. h. die letztere die weniger lösliche ist“. Herr Rüdorff vermerkt in der zweiten citirten Arbeit (S. 362) folgendes Ergebniss: „dass diejenigen Salze, welche entweder unter einander Doppelsalze oder Krystalle isomorpher Mischungen bilden, also bei ihrem Ausscheiden aus einer gemeinsamen Lösung eine molekulare Attraction auf einander ausüben, sich gegenseitig aus der Lösung verdrängen, während dieses bei den Salzen, die nicht zusammen krystallisiren, nicht der Fall ist.“

dass z. B. von $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$, welche als isomorph gelten, in 100 Thln. Wassers bei 19 bis 20° C. bezw. 8,72 — 35,80 — 45,94 Theile gelöst werden können, dass auch die isomorphen NaCl, NaBr, NaJ fast ebenso grosse Löslichkeitsunterschiede aufweisen, indem von ihnen bezw. 26,47 — 46,05 — 62,98 Theile in 100 Thln. Wassers von 18 bis 19° löslich sind. Demnach sind wirklich isomorphe Körper manchmal durch recht ansehnliche, bis zu 37 Proc. betragende Löslichkeitsdifferenzen unterschieden, und es müsste der „nahezu gleiche Grad von Löslichkeit" aufgefasst werden als Fähigkeit, sich bei einer gegebenen oder beliebigen Temperatur gleichzeitig in Lösung zu befinden. Dass indessen nicht Alles, was gleichzeitig in einer gemeinsamen Lösung enthalten ist, isomorph zu sein braucht, bedarf wohl weder der Beispiele, noch eines Nachweises.

Die obigen Ausführungen zusammenfassend, darf hervorgehoben werden, dass gleiche oder nahezu gleiche Gestalten bei den heterogensten Körpern vorkommen, allerdings in jedem anderen Krystallsysteme seltener als im regulären, dessen geometrische Körper stets dieselben Constanten behalten [1]). Wollte man aber auf alle solche Fälle von Isogonismus den Ausdruck „Isomorphie" anwenden, wie dies bereits, und leider allzu häufig, sogar in Bezug auf Körper verschiedener Systeme geschehen ist, so würde derselbe aufhören müssen, nicht nur einen thatsächlich bestehenden Zusammenhang zwischen Gestalt und Zusammensetzung anzugeben, sondern überhaupt ein Begriff zu sein.

---

[1]) Nach einer von Herrn L. Sohncke entwickelten Theorie („Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur", Leipzig 1879, 175, 192, 205) sind übrigens auch im regulären System nicht congruente Anordnungen der Krystallelemente möglich, womit auch eine Erklärung dafür gegeben ist, dass nicht alle diesem System angehörenden Substanzen isomorph zu sein brauchen. Daher ist auch Dimorphie regulär krystallisirender Substanzen möglich, wie es Herr O. Lehmann (Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 321) zeigte. Vergl. auch die interessanten Ausführungen des Herrn L. Wulff „Ueber die Existenz verschiedener Tetartoëdrieen im regulären System". Zeitschr. f. Kryst. 1888, **13**, 263.

III. Morphotropie.

Mit diesem Namen hat Herr P. Groth im Jahre 1870 „die gesetzmässige Aenderung einer Krystallform durch den Wasserstoff substituirenden Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe“ bezeichnet [1]). — Durch spätere Untersuchungen hat es sich indessen gezeigt, dass der Begriff der Morphotropie und demnach auch die Definition derselben etwas allgemeiner gefasst werden müsse. Wir wollen damit jede Aenderung bezeichnen, die bei einer gegebenen Krystallform durch partielle Substitution in der Molekel, durch Umlagerung, Polymerisation, endlich durch Addition hervorgerufen wird [2]). Die Lehre von der Morphotropie befasst sich demnach mit den krystallographischen Beziehungen, welche zwischen einem Körper und dessen Abkömmlingen aller Art, sowie zwischen diesen zu einander bestehen. Als ihr Endziel dürfte die Ableitung der Krystallform einer Substanz aus der chemischen Zusammensetzung derselben anzusehen sein.

Geschichtliches.

Die Vermehrung der Zahl der Beobachtungen an ähnlich gestalteten Körpern, angeregt durch die Lehre von dem Isomorphismus, hatte zur Wahrnehmung geführt, dass auch Körper von nicht analoger Zusammensetzung oder auch von abweichenden Symmetrieverhältnissen auffallende geometrische Aehnlichkeiten aufweisen können. Auguste Laurent, der scharfsinnige französische Chemiker, ist wohl der Erste gewesen, der auf Beziehungen hinwies, welche gewisse, einander ihrer Zusammensetzung nach nahe stehende organische Verbindungen auch in ihren Krystallformen erkennen lassen. Im Jahre 1840 machte der genannte Forscher

---

[1]) Pogg. Ann. 1870, **141**, 31 bis 43; Ber. chem. Ges. 1870, **9**, 449; N. Jahrb. f. Min. 1871, 225. — [2]) Dass Elemente, die bei ihrem gegenseitigen Ersatz morphotropische Wirkungen ausüben, selbst zu einander nur im Verhältniss der Isomorphie stehen oder auch einander nicht isomorph sein können, liegt auf der Hand. Wenn also von Morphotropie der Elemente die Rede ist, so ist darunter ihre gestaltverändernde Wirkung, nicht aber ihre Krystallgestalt selbst oder ihre gegenseitigen krystallographischen Beziehungen zu verstehen. Vergl. R. Brauns, Sitzungsb. Ges. Naturw. Marburg 1887, 16. August.

auf den „Isomorphismus" aufmerksam, der zwischen den drei Verbindungen der Naphtalinreihe besteht:

$C_{40}H_{16}Cl_8$ (jetzt $C_{10}H_8Cl_4$) hydrochlorate de chloronaphtalèse,
$C_{40}H_{12}Cl_{12}$ („ $C_{10}H_6Cl_6$) hydrochlorate de chloronaphtalose,
$C_{40}H_{12}Cl_4Br_8$ („ $C_{10}H_6Cl_2Br_4$) hydrobromate de chlorobromnaphtalose,

bemerkt aber dabei, dass nicht immer bei Substitution von einem Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Chlor u. s. w. Isomorphismus statthat, dass z. B. das „hydrochlorate de chloronaphtalise" $C_{40}H_{14}Cl_{10}$ (d. h. $C_{10}H_7Cl_5$) eine abweichende Gestalt besitze[1]). Für die Beobachtung der Isomorphie solcher Substitutionsproducte nimmt er zugleich für sich die Priorität in Anspruch gegenüber de La Provostaye, welcher[2]) ungefähr zur selben Zeit die Isomorphie von „Oxaméthane" und „Chloroxaméthane" als erstes Beispiel von Isomorphie zwischen zwei Körpern, die sich durch Ersatz von H durch Cl unterscheiden, beschreibt. In seiner Erwiderung erwähnt Aug. Laurent „un précédent mémoire", in welchem er auf diese Erscheinung bei den Chlor- und Bromabkömmlingen des Naphtalins bereits aufmerksam gemacht hatte[3]). In einer grossen Zahl späterer Arbeiten behandelt Laurent den Isomorphismus der substituirten Phenole[4]); denjenigen, der sich bei den Gliedern jeder der beiden isomeren als *a* und *b* bezeichneten Reihen der Naphtalinabkömmlinge[5]) zeigt; die gleichzeitige Isomerie und Isomorphie der Chlorbrom- und Bromchlor-Abkömmlinge des Naphtalins, wobei er für solche Körper den Ausdruck „isomérimorphe" in Vorschlag bringt. In der letztcitirten Arbeit betont er ferner die Verschiedenheit der Form von $C_{10}H_8Cl_4$ und $C_{10}H_7Cl\,Cl_4$ trotz ihrer gleichen Constitution. Das erste ist monoklin, das zweite rhombisch. „Il suffit de dire", sagt er, „que deux cristaux appartiennent à deux systèmes différents pour qu'à l'instant même l'on en conclue qu'ils ne peuvent pas être isomorphes. Je m'expose donc à soulever des réclamations générales, en avançant que les deux chlorures précédents sont isomorphes." Indessen unbedingt isomorph sind sie auch ihm nicht, denn er fügt hinzu: „Il y a plusieurs choses qui sont communes; aussi je proposerai le nom d'hémisomorphisme pour désigner la demi-similitude de forme qui existe entre deux composés." Dieselbe Erscheinung bezeichnet er im Laufe derselben Abhandlung als Hemimorphismus (ohne zu berücksichtigen, dass dieser Ausdruck schon seit geraumer Zeit zur Bezeichnung einer manchen krystallisirten Körpern zukommenden Eigenschaft, an beiden Enden derselben Symmetrieaxe verschiedene Ausbildung aufzuweisen, Verwendung gefunden hatte) und findet, dass auch $C_{10}H_7Cl\,Cl_4$ monoklin und isomorph dem $C_{10}H_8Cl_4$ sein könne, wenn man es aus Alkohol krystallisiren lasse, während es sich aus Aether in rhombischen Krystallen ausscheide und hierbei der letztgenannten Verbindung sowie seiner eigenen zweiten Modification (aus Alkohol) hemimorph sei. Beide Verbindungen brachte er auch zum Zusammenkrystallisiren, namentlich wenn sie zusammen geschmolzen und in

---

[1]) Compt. rend. 1840, 11, 876. — [2]) Compt. rend. 1840, 11, 635. — [3]) Welche Abhandlung hiermit gemeint ist, ist mir nicht klar, denn in den mir zugänglichen Zeitschriften fand sich eine solche nicht vor. Vielleicht handelt es sich um die „Thèses" vom Jahre 1837, die ich nicht einsehen konnte? — [4]) Compt. rend. 1841, 12, 610. — [5]) Compt. rend. 1842, 14, 818 und ibid. 1842, 15, 350.

kliner Form, während
ber mit den vorigen iso-
e n t an, dass sich Chlor
önnen, ohne Aenderung
$)_2$, ferner K und NH_4 mit
orhandensein von Atom-
legenheit den Nachweis
ystemen zu führen und
n, ja monoklinen Prisma
r mit einem Rhomboëder
lächenwinkeln von 90°
, dass die Bezeichnung
llographie verschiedene
nnen, die einige Winkel-
as Bereich des Isomor-
t einander isomorphe,
odificationen gefunden
m e r o m o r p h i s m u s[3])
ides tartrique et para-
ichen Zusammensetzung
u s s a c's erinnert, nach
ch von der procentisch
enommen, dass von dem
niss (Proportion) und der
örper abhängen — nach
rdnung („l'ordre") die-
nzusehen, nicht einmal
donc concevoir que deux
s la même proportion,
nt arrangés de la même
que l'ordre, c'est-à-dire
nséquent les deux corps
e Forscher noch weiter
n eines Körpers durch
a der Zahl und Stellung
uivalenz der homologen
tyrat $Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$
nd C_4H_8 äquivalent[4]).
von L a u r e n t, welcher
cht Gesetzmässigkeiten
verwickelte[5]), genügen.
er Chemiker nach der-

, dass „bei allen wasser-

841, 12, 610. — [3]) Compt.
morphisme". — [4]) Compt.
) bezw. $C_8H_{14}Cu_2O_4 . 2HO$.
id. Naturf. 1842, 38e Möte.
uszuge im Journ. f. prakt.
sb. 1845, 24, 276 bekannt

freien Silicaten, sowohl einfachen als auch zusammengesetzten, das eine Axenverhältniss fast vollkommen constant und ungefähr 0,92 sei, mit geringen Oscillationen innerhalb der Grenzen des Isomorphismus". Auch für die Verbindungen $As_m S_n$ und für $Fe S_2$, $Fe As_2$ und $Fe S_2 + Fe As_2$ (womit Arsenopyrit gemeint ist) findet er Aehnliches:

	Bei	Realgar $As S$ ist das eine Axenverhältniss .	= 0,674
	„	Auripigment $As_2 S_3$	= 0,677
während	„	Antimonit $Sb_2 S_3$ $^2/_3$ des Axenverhältnisses	= 0,675

	Bei	$Fe S_2$ ist das eine Axenverhältniss . . .	= 1,192
	„	$Fe As_2$	= 2,081
während	„	$Fe S_2 + Fe As_2$ das eine Axenverhältniss .	= 1,189
		und das dreifache andere	= 2,028

ist.

Nach Herrn W. G. Hankel[1]) besitzen drei Atome Sauerstoff eine „formbildende Kraft", die „eine constante Grösse zu sein scheint". Belegt wird dieser Satz dadurch, dass eine gleichartige, wenn auch umgekehrte Relation zwischen Fe und $Fe_2 O_3$ einerseits und zwischen $As_2 O_3$ und As andererseits besteht. Einmal geht durch Aufnahme von O_3 die Form aus einer regulären in eine rhomboëdrische über, das andere Mal findet dasselbe umgekehrt durch Verlust von O_3 statt.

Liès-Bodart[2]) weist nach, dass der Wassergehalt des Kupferacetats und -butyrats der nämliche und nicht, wie Laurent annahm, ein verschiedener sei und hebt die Wichtigkeit dieses „premier exemple bien constaté de l'isomorphisme de deux sels homologues, renfermant la même eau de cristallisation" hervor.

Nicklès lieferte ebenfalls zahlreiche Beiträge zur Kenntniss der krystallisirten Körper nach der von Laurent inaugurirten Richtung, wenn er auch in seinen Erklärungen nicht glücklicher war als seine Vorgänger. So ist ihm das Bleinitrat $PbO . NO_5$ und das Bleinitrit $PbO . NO_3 . HO$, „welche in beliebigen Verhältnissen mit einander krystallisiren" (?!), isomorph, was sich dadurch erklären lasse, dass ihre Formeln auf $\left.\begin{matrix} NO_4 \\ O \end{matrix}\right\} PbO$ bezw. $\left.\begin{matrix} NO_4 \\ H \end{matrix}\right\} PbO$ zurückgeführt werden können[3]). Er machte ferner[4]) auf die Analogieen in den Krystallgestalten der Salze einer und derselben Base (Baryt) mit den Säuren der homologen Reihe $C_n H_{2n} O_2$ trotz ihres verschiedenen Wassergehaltes aufmerksam und wies auf eine ähnliche Erscheinung bei Salzen unorganischer Säuren hin, namentlich auf das Kalium-chlorat und -perchlorat mit dem Prismenwinkel 104^0 bezw. $103^0 54'$. (Nach neueren Messungen der Herren Rammelsberg und Groth ist $110 . \bar{1}10$ bei $KClO_3 = 104^0 14'$, bei $KClO_4 = 103^0 58'$.) Ebenso stellte er weitere Beobachtungen über Methyl- und Aethyl-Aether, Amine und Salze der letzteren u. s. w. an[5]) und ergriff später[6]) die Ge-

---

[1]) Pogg. Ann. 1842, **55**, 479. — [2]) Compt. rend. 1848, **27**, 321. — [3]) Compt. rend. 1848, **27**, 244. — [4]) Compt. rend. 1848, **27**, 611. — [5]) Compt. rend. 1849, **29**, 336. — [6]) Ann. chim. phys. 1855 [3], **43**, 118.

legenheit, um die Isomorphie der Homologen gegen T. v. Alth[1]), der sie nicht allgemein anerkennen wollte, zu vertheidigen.

Die meisten thatsächlichen Angaben von Nicklès sind übrigens so geartet, dass sie H. Kopp[2]) zu einer wohl verdienten, äusserst scharfen Kritik herausforderten, aus welcher nur folgende Stellen angeführt werden mögen: „Die neuen Untersuchungen (von Nicklès) verleiten manchmal zu dem Gedanken, ihr Verfasser habe mit Ironie zeigen wollen, wie man in Beziehung auf die beiden Grundlagen solcher Forschungen — Kenntniss der Zusammensetzung und Kenntniss der krystallographischen Eigenschaften — leichtsinnig sein und doch vermeintliche Gesetzmässigkeiten finden kann. . . Hinsichtlich der Zuverlässigkeit der krystallographischen Bestimmungen möge genügen, dass Nicklès abgeglichene Winkelangaben mittheilt, nach welchen die Summe der Kantenwinkel an einem sechsseitigen Prisma $= 711^0$ ist . . .“ Einer nicht günstigeren Beurtheilung unterwarf die genannten Arbeiten auch Herr Marignac[3]).

Von viel grösserer Wichtigkeit als all die zuletzt erwähnten Arbeiten sind diejenigen des Herrn Pasteur, dem es nicht allein um die Thatsachen zu thun war, sondern um die Discussion derselben, wodurch er schon zu jener Zeit in hohem Grade zur Klärung der Ansichten beitrug. In einer Besprechung des Aufsatzes von Laurent (vergl. S. 221, Anm. 1) über das Zusammenkrystallisiren der Naphtalinderivate $C_{10}H_8Cl_4$ (chlorure de naphtaline) und $C_{10}H_7ClCl_4$ (chlorure de naphtaline monochlorée)[4]) hebt er die Unmöglichkeit der Entstehung von Mischkrystallen aus zwei Substanzen, deren Krystalle zwei verschiedenen Systemen angehören, hervor, da unter solchen Bedingungen eine gleichmässige Raumerfüllung undenkbar sei; es müsse bei einem Zusammenkrystallisiren in solchem Falle eine Isodimorphie als Nothwendigkeit vorausgesetzt werden. Und in der That hatte Laurent gezeigt, dass eine seiner Substanzen, das $C_{10}H_7ClCl_4$ nicht nur rhombisch, sondern auch monoklin wie die Mischkrystalle mit $C_{10}H_8Cl_4$ und wie dieses selbst krystallisiren könne. Freilich hatte Herr Pasteur übersehen, dass auch bei Körpern mit gleicher Symmetrie Abweichungen in den Winkelwerthen, und zwar recht erhebliche, vorkommen, was sie am Zusammenkrystallisiren nicht hindert — bemerkenswerth bleibt es aber doch, dass er für ein Zusammenkrystallisiren eines monoklinen Körpers mit einem rhombischen eine „obliquité, ne fut-elle que d'une fraction de minute“ als hinderlich ansieht und die Möglichkeit einer solchen Erscheinung verwirft. — Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Tartrate und Paratartrate[5]) erkannte Herr Pasteur die Aehnlichkeit, die zwischen den Formen der verschiedenen Salze ungeachtet ihrer verschiedenen Symmetrieverhältnisse und ihres ab-

---

[1]) Sitzungsb. Akad. Wien 1854, **12**, 664; Ann. Chem. Pharm. 1854, **91**, 170; Journ. f. pr. Chem. 1854, **63**, 145; Auszug in Ann. chim. phys. 1855 [3], **43**, 117. Die Angaben beziehen sich auf das Acetat, Propionat, Butyrat und Valerat des Kupfers. — [2]) Jahresb. d. Chem. 1849, 18. Leider sind mir die grösseren und zusammenfassenden Arbeiten sowohl von Laurent als auch von Nicklès nicht zu Gesicht gekommen, da sie in dem „Compte rendu des travaux chimiques“ von Laurent und Gerhardt (1849) abgedruckt worden sind und diese Publicationen mir nicht zugänglich waren. — [3]) Arch. sc. phys. nat. Genève 1849, **12**, 236. — [4]) Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 294. — [5]) Compt. rend. 1848, **26**, 535.

weichenden Wassergehaltes besteht und schloss daraus mit bewunderungswürdigem Scharfsinn: „Je pense qu'il est impossible de douter qu'un certain groupe moléculaire reste constant dans tous ces sels."

Auf diese mehr anregenden und Gesetzmässigkeiten vorahnenden, als solche feststellenden Arbeiten folgten genauere thatsächliche Forschungen von Männern wie Schabus[1]), Qu. Sella[2]) und Herrn Marignac[3]). Der Erste zeigte, dass das Acetat, Propionat, Butyrat und Valerat des Kupfers mit je einer Molekel Wasser nicht isomorph seien, ja sogar, dass das eine dieser Salze (das Butyrat) triklin krystallisire, während die anderen dem monoklinen System angehören. Qu. Sella's Beobachtungen, welche sich hauptsächlich auf Ammonium-, Phosphonium- und Arsonium-Verbindungen und deren Chloroplatinate erstreckten, führten zum Schluss, dass zwischen vielen der einem gemeinsamen chemischen Typus angehörenden Körper auch unverkennbare krystallographische Aehnlichkeiten bestehen. Aehnliche Beziehungen in krystallographischer Hinsicht zeigen nach den Beobachtungen des Herrn Marignac viele analog zusammengesetzte Fluosilicate, Fluotitanate, Fluozirkonate und Fluostannate, die, obwohl verschiedenen Systemen angehörend, in ihrer Ausbildungsweise und ihren Winkelwerthen einander ausserordentlich gleichen. So ist K_3ZrFl_7 bezw. $(NH_4)_3ZrFl_7$ regulär, während das entsprechende Titanat und Silicat des Ammoniums tetragonal sind, aber mit Winkeln, welche denjenigen des regulären Systems sehr nahe kommen. Ebenso fehlt es nicht an Analogieen zwischen den hexagonal rhomboëdrischen Verbindungen $2NH_4Fl.SiFl_4$, $2NH_4Fl.SnFl_4$. $2NH_4Fl.TiFl_4$ und den regulären $2KFl.SiFl_4$ und $2NH_4Fl.SiFl_4$, wobei die letztere Verbindung, da sie dimorph ist, beiden Serien zugleich angehört[4]). Eine dritte Reihe bilden die beiden Verbindungen $2KFl.ZrFl_4$ und $2NH_4Fl.ZrFl_4$, die, obwohl rhombisch, einen ausgesprochen hexagonalen Habitus, also eine Annäherung an die analog zusammengesetzten rhomboëdrischen Doppelfluoride aufweisen. Von ganz hervorragender Bedeutung sind aber die Beobachtungen des letztgenannten Forschers über die Gestaltähnlichkeit („Isomorphie") der Kalium- und Ammonium- bezw. Kupfer-Doppelfluoride der vierwerthigen Elemente der Siliciumreihe einerseits und der Oxyfluor-

---

[1]) In der Abhandlung von T. v. Alth, vergl. Anm. 1 a. v. S. — [2]) Mem. R. Accad. Torino 1863 [2], **20** (gelesen wurde die Arbeit in den Sitzungen vom 17. Juni 1860 und 20. Januar 1861). Vergl. dasselbe in „Memorie di cristallografia di Quintino Sella" in Mem. R. Accad. Lincei 1884—85 [4], **2**, 147 ff. Roma 1885. — Einen Auszug gab Herr Rammelsberg in Pogg. Ann. 1861, **114**, 393. — [3]) Mém. soc. phys. hist. nat. Genève 1855, **14**, 1ère partie, 203 ff.; Ann. des mines 1856 [5], **9**, 1; ibid. 1857 [5], **12**, 1; ibid. 1859 [5], **15**, 221; Compt. rend. 1857, **45**, 650; ibid. 1858, **46**, 854 und dasselbe ausführlich in Arch. sc. phys. nat. Genève (N. P.) 1858, **2**, 89; ibid. 1859, **6**, 105; ibid. 1860, **8**, 121 und ausführlich in Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 257; Ann. chim. phys. 1863 [3], **69**, 5; auch Compt. rend. 1862, **55**, 888; gemeinschaftlich mit Marc Delafontaine, Arch. sc. phys. nat. Genève 1865 (N. P.), **23**, 5, 167 und 249; Compt. rend. 1865, **60**, 234 und 1355; Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 26; Arch. sc. phys. nat. 1866 (N. P.), **26**, 89; ibid. 1867 (N. P.), **28**, 5; Marc Delafontaine, ibid. 1867 (N. P.), **30**, 232. — [4]) In der citirten Abhandlung von Qu. Sella ist sowohl in Mem. Accad. Torino 1863 [2], **20**, 56 und 57 als auch in der Gesammtausgabe Mem. Accad. Lincei 1884—85 [4] **2**, 186 irrthümlicherweise stehen geblieben: „. . . . fluosilicati, fluostannati e fluotitanati romboedrici . . . . e di fluosilicati romboedrici . . ." Natürlich muss es an letzter Stelle „monometrici" heissen.

doppelsalze der eben erwähnten ein- und zweiwerthigen Radicale mit Niob, Wolfram und Molybdän andererseits [1]).

Im Jahre 1865 stellte Herr Th. Hiortdahl [2]) die an den homologen organischen Verbindungen beobachteten Thatsachen kritisch zusammen und wies auf den Umstand hin, dass, wenn man auch zweifelhafte Fälle ausschliesst, immerhin eine genügende Anzahl solcher übrig bleiben werde, bei denen eine unverkennbare Uebereinstimmung der Winkelwerthe in gewissen Zonen, hingegen eine Abweichung in anderen sich verzeichnen lässt, und wählte zur Bezeichnung dieser Erscheinung an Stelle der theilweise recht unzweckmässigen Terminologie Laurent's den geeigneteren Ausdruck „partielle Isomorphie". Als hierher gehörend rechnet der genannte Forscher die Vitriole der Magnesium-Eisen-Gruppe mit $7\,H_2O$ und findet zwischen den rhombischen und monoklinen Gliedern dieser Reihe partiell-isomorphe Beziehungen. So ergiebt ein Vergleich der Winkelwerthe folgende Analogieen:

$MgSO_4 . 7\,H_2O$, rhombisch		$FeSO_4 . 7\,H_2O$, monoklin	
$021 . 0\bar{2}1$	97° 36′	$110 . 1\bar{1}0$	97° 48′
021 . 010	41° 12′	110 . 010	41° 6′
100 . 101	60° 2′	$001 . \bar{1}01$	61° 46′
121 . 021	25° 33′	111 . 110	24° 42′

Die Aehnlichkeit ist gewiss unverkennbar. Es ist aber daran zu erinnern, dass beide Salze dimorph sind (vergl. S. 44 u. 45), und zwar besitzen die beiden Modificationen jedes der beiden Salze unter sich grosse Aehnlichkeiten in ihren Winkelwerthen, wie dies Herr Pasteur bei anderen Fällen von Dimorphie hervorgehoben hat [3]). Nun sind aber zugleich die sich entsprechenden Modificationen der beiden Verbindungen einander isomorph und daher die Aehnlichkeit der rhombischen Abänderung der einen Verbindung mit der monoklinen der anderen von vornherein einleuchtend. Die partielle Isomorphie des rhombischen Magnesiumsulfats mit dem monoklinen Eisensulfat beruht demnach einmal auf der Isodimorphie beider Substanzen und dann auf der partiellen Isomorphie der beiden heteromorphen Modificationen jedes der beiden Salze zu einander. Wollte man diese nahen Beziehungen mit einem Wort ausdrücken, so würde man sagen können, die beiden Salze seien „isopolysymmetrisch".

In dem soeben geschilderten Zustande befand sich die Frage von den krystallographischen Beziehungen chemisch verwandter Körper, als Herr P. Groth [4]) durch das Studium der Krystallgestalten einiger Derivate des Benzols auf die Wahrnehmung von Gesetzmässigkeiten geführt

[1]) Litteratur siehe Anm. 3 a. v. S. — [2]) Journ. f. pr. Chem. 1865, **94**, 286. Die für das Fe-Salz angeführten Werthe weichen von denen in Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 420 etwas ab. — [3]) Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 294. „Polysymmetrie" des Herrn A. Scacchi. — [4]) Pogg. Ann. 1870, **141**, 31; Ber. chem. Ges. 1870, **9**, 449; N. Jahrb. f. Min. 1871, 225.

wurde, welche sich bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Cl, Br und die zusammengesetzten Radicale NO_2, OH u. s. w. ergeben. Er wies darauf hin, dass die Form einer gegebenen Verbindung durch einen solchen Ersatz in einer bestimmten Weise geändert wird, und zwar so, dass eine Aehnlichkeit zwischen der ursprünglichen und der neuen Verbindung zum Vorschein kommt.

Es ist dieses Forschers unbestrittenes Verdienst, wenn auch zunächst mit Rücksicht auf nur einzelne Fälle, eine greifbare, neue Grundlage für eine weitere Erforschung der Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der krystallisirten Körper geschaffen zu haben, nachdem die Arbeiten Laurent's den Anstoss dazu gegeben hatten und selbst in den confusen Ausführungen von Th. Scheerer, R. Hermann, Delafosse und Herrn A. E. Nordenskiöld unbewusste Andeutungen auf die Lehre von der Morphotropie sich bemerkbar machten.

Herr Groth erkannte bald, dass die Veränderung, welche in einer gegebenen Form durch Substitution hervorgerufen wird, qualitativ und quantitativ, d. h. was Art und Grösse betrifft, je nach dem substituirenden Radical, verschieden ausfallen muss und hob die Berechtigung hervor, von der morphotropischen Kraft eines Elementes oder einer Atomgruppe zu sprechen. „Es lässt sich“, sagt er, „theoretisch leicht voraussehen, von welchen Umständen der Betrag der morphotropischen Kraftäusserung abhängen muss:

1. Von den specifischen morphotropischen Eigenschaften des substituirenden Atoms oder der Atomgruppe.
2. Von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht.
3. Von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung.
(Es liegt auf der Hand, dass eine viel grössere formändernde Kraft dazu gehört, einen regulären Krystall zu alteriren, als einen der anderen Systeme, weil bei jenem eine blosse Aenderung der Winkel, ohne einen vollständigen Wechsel des Krystallsystems unmöglich ist.)
4. Von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe (oder des neu eintretenden Atoms) zu den anderen Atomen der Molekel.“

Successive einfache oder mehrfache Substitutionen durch verschiedene oder ein und dasselbe Radical bewirken an einem und demselben Ausgangskörper Aenderungen der Gestalt, welche in gewisser Beziehung zu einander stehen und Reihen liefern. Aehnliches findet statt, wenn analoge Substitutionen in zwei (oder mehreren) einander nahe stehenden Körpern, etwa solchen von demselben chemischen Typus vorgenommen werden; solche Reihen können als morphotrope Reihen bezeichnet werden.

Wie schon erwähnt, wählte Herr Groth zu seinen Studien die Abkömmlinge des Benzols und suchte durch Einführung von einwerthigen Radicalen an Stelle des Wasserstoffs die morphotrope Kraft der ersteren zu bestimmen.

Es ergab sich hierbei, dass:

1. der Ersatz eines H-Atoms durch OH keine Aenderung der Symmetrie bewirkt, sondern nur eine solche im Axenverhältnisse und zwar merklich nur nach einer Richtung hin;

[illegible] ebenfalls in einer geringen [illegible] tung hin äussert;

[illegible] bedeutendere Aenderung [illegible] alterirt, sondern auch [illegible] erer Symmetrie über- [illegible] rer H-Atome durch Cl [illegible] eren Symmetriegrades

[illegible] der ursprünglichen Ge-

[illegible] Beobachtungen:

[illegible]	[illegible]	Geometrische Constanten
[illegible]	[illegible]	0,891 : 1 : 0,799
[illegible]	[illegible]	?
[illegible]	[illegible]	0,910 : 1 : 0,540
[illegible]	[illegible]	?
[illegible]	[illegible]	2,605 : 1 : 1,558 $\beta = 107^0$ [2]
[illegible]	[illegible]	1 : 0,659 [3]

[illegible]	[illegible]	Geometrische Constanten
[illegible]	[illegible]	?
[illegible]	[illegible]	: 1 : (0,60 ?)
[illegible]	[illegible]	: 1 : 0,3445 $\beta = 100^0\ 54'$
[illegible]	[illegible]	: 1 : 0,6849 $\beta = 103^0\ 22,5'$
[illegible]	[illegible]	: 1 : 0,753
[illegible]	[illegible]	: 1 : 0,974
[illegible]	[illegible]	: 1 : 0,935
[illegible]	[illegible]	: 1 : 1,117

[illegible] rde auf optischem Wege [illegible] dem Axenverhältniss des [illegible] ssung durch Division ge- [illegible] monoklinen Modification [illegible] chtwinkeliges Axensystem, [illegible] $= \frac{1}{2}\sqrt{3}$, wenn b als [illegible] xenverhältniss in ein mit [illegible] $b : c = 0,866 : 1 : 0,$[illegible]

3. Substitution von H durch Cl, Br:

Verbindung	Krystall-system	Winkelwerthe
Benzol C_6H_6	rhombisch	$110 . 1\bar{1}0 = 83^0 30'$
Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$	monoklin	$= 81^0 20'$
Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$	„	$= 83^0 43'$
Dinitrophenol $C_6H_3 . OH(NO_2)_2$	rhombisch	$= 74^0 0'$
Dinitrobromphenol $C_6H_2 . Br . OH(NO_2)_2$	monoklin	$= 73^0 30'$

4. Substitution von H durch CH_3:

Verbindung	Krystall-system	Winkelwerthe
Monochloranilin $C_6H_4Cl . NH_2$	rhombisch	$110 . 1\bar{1}0 = 86^0 8'$
Monochlortoluidin $C_7H_6Cl . NH_2$	monoklin	$= 85^0 8'$

Herr Groth fand ferner Aehnlichkeiten und Beziehungen zwischen dem Benzol, dem Naphtalin und dem Anthracen, welche sich von einander durch je C_4H_2 unterscheiden:

Verbindung	Krystall-system	Winkelwerthe
Benzol C_6H_6	rhombisch	$110 . 1\bar{1}0 = 83^0 30'$
Naphtalin $C_{10}H_8$	monoklin	$= 81^0 20'$
Anthracen $C_{14}H_{10}$	„	$= 80^0 53'$

Endlich versuchte es schon derselbe Forscher, die morphotrope Wirkung einiger Metalle festzustellen, indem er die Krystallform ihrer Salze von verschiedenem Säuregrade bezw. mit den Gestalten der Säuren selbst verglich. Die untersuchten Fälle waren die nachstehenden:

Verbindung	Krystall-system	Geometrische Constanten
Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$	rhombisch	$a : b : c = 0{,}937 : 1 : 0{,}974$
Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3 . OK$	„	$= 0{,}942 : 1 : 1{,}352$
Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$	rhombisch	$= 0{,}355 : 1 : 1{,}363$
Ammonium-Diphtalat $C_6H_4(COOH)(COOAm)$	„	$= 0{,}453 : 1 : 1{,}327$

... ohne H_2O:

...	...trische Constanten
...	...934 : 1 : 0,657
...	...931 : 1 : 0,782
...	...175 : 1 : 1,458 $\beta = 91^0\,44'$
...	...045 : 1 : 1,198 $\beta = 92^0\,0'$

... diejenigen des Herrn ...erivaten. Diese Arbeit ...urent und dient zur ...kömmlingen erlangten ...gen des Chlors und ... diese beiden Elemente ...rrufen und zum Zu- ...intze nennt „solche ...ion an derselben Stelle ...nliche morphotropische ...r entstehen — iso- ... wendet diese Bezeich- ... Bezug auf Monochlor- ...ch aus nachstehender

...	β	110 . 1$\bar{1}$0 [2])
...7004	112⁰ 26′	70⁰ 40′
...7470	118⁰ 37′	69⁰ 40′
...2350	115⁰ 41′	(69⁰ 16′)
...2350	115⁰ 41′	(69⁰ 16′)
...2334	114⁰ 51′	(71⁰ 25′)
...2425	114⁰ 18′	(71⁰ 42′)
...0276	108⁰ 25′	70⁰
...0173	106⁰ 26′	69⁰

... der Ergebnisse der ...en nicht verschliessen ... Erscheinungen führen ...ch durch den Isomor-

... eingeklammerten Werthe ...hen auf Berechnung.

phismus eine Erklärung finden können, so erwiesen die in Rede stehenden Untersuchungen, dass beide Erscheinungen in engem Zusammenhange mit einander stehen. Zwei Elemente oder Radicale von gleicher chemischer Function müssen — falls eine Verallgemeinerung gestattet ist — auch ähnliche krystallographische Veränderungen in der Form einer Verbindung hervorrufen, in welcher sie sich gegenseitig ersetzen. Als isomorphe Körper wären dann solche zu bezeichnen, welche sich durch morphotrope Einwirkung von Radicalen ähnlicher chemischer Function auf eine gegebene Anfangssubstanz ableiten lassen würden. In diesem Sinne dürfte man die Isomomorphie als Specialfall der Morphotropie ansehen.

Weitere Forschungen. Morphotrope Reihen.

Seit dem Erscheinen der Arbeit des Herrn Groth sind nun über zwanzig Jahre verflossen. Zahlreiche Forscher haben dem Studium der Morphotropie ihre Kräfte gewidmet; viele Substanzen sind untersucht worden, aber ein weiterer Schritt zur Formulirung eines allgemein gültigen Gesetzes ist, leider, nicht zu verzeichnen. Die ausserordentlich grosse Zahl von Substanzen, welche die organische Chemie schon kennt, wird täglich durch eine ansehnliche Menge neuer vermehrt; das stark angewachsene krystallographische Material besteht aber zum grössten Theil aus Einzelthatsachen und die meisten Reihen sind unvollständig. Da die morphotropen Eigenschaften nur dann mehr oder weniger deutlich hervortreten, wenn sich die zur Vergleichung herangezogenen Substanzen nur durch geringe Abweichungen in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, so muss das Studium der Morphotropie, soll es überhaupt erspriesslich werden, lückenlose Reihen voraussetzen, wie sie vorläufig fehlen. Noch unvollständiger ist das Material der unorganischen Verbindungen und namentlich dasjenige, welches uns die Natur in Gestalt von Mineralen darbietet. Wenn man bei allem dem noch die Schwierigkeiten berücksichtigt, welche verschiedene Nebenumstände der Untersuchung entgegenstellen, z. B. die Unvollkommenheit der Krystalle, welche die Sicherheit der Zahlenwerthe beeinträchtigt, die Häufigkeit der Polymorphie, welche den Vergleich trübt, ja gänzlich hindert u. s. w., so darf man sich nicht wundern, wenn die Ergebnisse günstigsten Falles für einzelne Specialfälle eine Gültigkeit beanspruchen können, keineswegs aber eine Verallgemeinerung gestatten. Es ist daher bei Versuchen, allgemeingültige Gesetzmässigkeiten zu formuliren, grosse Vorsicht geboten. Voreilige Schlussfolgerungen haben häufig der Wissenschaft mehr Schaden als Nutzen gebracht, indem sie durch ihre scheinbare Wahrheit geblendet haben, die Forschung in eine Zwangsrichtung verleiteten und sie ihrer Freiheit und Unbefangenheit beraubten.

Ehe die Morphotropie als ein allgemeines Gesetz ersteht, müssen die Studien dahin gerichtet sein, die morphotrope Function der einzelnen Elemente und wenigstens der häufig wiederkehrenden zusammengesetzten Radicale festzustellen. Bisher ist dies aber nur zum Theil gelungen, indem nicht der absolute, quantitative morphotrope Werth, sondern der isomorphotrope gewisser Radicale erkannt worden ist — wie er sich in den isomorphen Reihen äussert. Wir wissen z. B., dass dem

Kalium, Rubidium, Caesium, Ammonium in den meisten Fällen eine gleiche chemische und morphotrope Function zukommt, die in der Isomorphie der entsprechenden Verbindungen ihren Ausdruck findet, dass die isomorphen Reihen demnach als isomorphotrope anzusehen sind. Wir sind aber vorläufig nicht im Stande, die morphotrope Kraft eines der Elemente oder Radicale zahlenmässig auszudrücken, mit anderen Worten die quantitative Veränderung anzugeben, welche die krystallographischen Constanten eines gegebenen Körpers in Folge des Ersatzes eines Elementes durch ein anderes in der chemischen Molekel erfahren würden. So lange dies aber nicht erreicht ist, kann von einer Präcisirung eines Gesetzes nicht die Rede sein.

Wenn schon der Frage, ob zwei Körper als isomorph anzusehen sind, sich nicht selten Schwierigkeiten entgegenstellen, falls die Entscheidung darüber lediglich auf Grund der geometrischen Analogieen getroffen werden soll, so ist dies bei der Beurtheilung der Morphotropie-Beziehungen noch in viel höherem Grade der Fall. Die Isomorphie erfordert morphologische Aehnlichkeiten, welche nicht nur in den Krystallelementen, sondern auch im Habitus der zu vergleichenden Substanzen ihren Ausdruck finden; sie besitzt aber ausserdem in den Mischkrystallen und in der Continuität sowohl der physikalischen Eigenschaften, als auch der chemischen Zusammensetzung derselben und in der Proportionalität beider ein erwünschtes Kriterium. Und dennoch ist manche künstliche und durchaus verwerfliche Annäherung durch willkürliche, an den geometrischen Constanten vorgenommene Operationen, durch Multipliciren oder Dividiren der einen oder anderen Grösse mit einer geeigneten Zahl hervorgebracht und auf diese Weise ein Vergleich bei nicht bestehenden Aehnlichkeiten ermöglicht worden. Bei der Morphotropie sind die Verhältnisse noch ungünstiger; es fehlen die natürlichen Schranken zur Unterstützung einer gesunden Kritik der Thatsachen. Das Ummodeln der geometrischen Constanten, unbekümmert des Mangels an den erforderlichen Aehnlichkeiten in gewissen Zonen und im Habitus der Krystalle, bis endlich eine gekünstelte entfernte Aehnlichkeit zwischen den zu vergleichenden Körpern mühselig erreicht ist, ist hier leider immer noch an der Tagesordnung. Wie viel Werth solchen „Gesetzmässigkeiten" beizulegen ist, vermag jeder Unbefangene selbst zu beurtheilen. Den Uebertreibungen auf dem Gebiete des Isomorphismus und den Bestrebungen, den Begriff desselben zu „erweitern", konnte durch gewissenhafte Forschungen und Präcisirung der Begriffe zuletzt doch Halt geboten werden; bei der Morphotropie, welche sich mit viel entfernteren Aehnlichkeiten und viel vageren Vergleichen begnügt, fehlt es vorläufig an einem Kriterium, um bestimmte Grenzen einzuhalten, und es bleibt immer noch der Willkür Thür und Thor offen.

In nachstehenden tabellarischen Zusammenstellungen, welche eine Vollständigkeit nicht erstreben, sondern nur Beispiele darbieten wollen, soll der Versuch gemacht werden, möglichst an den geometrischen Anlogieen festzuhalten, bezw. da, wo solche zu erwarten wären, aber fehlen, auch dies unumwunden zum Ausdruck zu bringen.

Die hierher gehörenden Thatsachen sind bisher in ein geeignetes System noch nicht gebracht worden, was dem Fehlen eines solchen auch im Nachstehenden zur Erklärung und Entschuldigung dienen möge.

Nur eine rohe Anordnung des Stoffes ist darin zu finden. So sind für sich gruppirt die organischen Verbindungen nach ihren Substitutionsproducten, Additionsproducten, Isomeren, die metallorganischen Verbindungen, dann die unorganischen Verbindungen unter Berücksichtigung ähnlicher Unterabtheilungen. Indessen greifen diese Gruppen in einander über, indem z. B. diejenigen metallorganischen Verbindungen, die sich nicht durch ihr Metall, sondern durch das organische Radical unterscheiden, unter den organischen Substitutions- u. s. w. Producten belassen worden sind.

In seiner grundlegenden Arbeit über die Morphotropie hatte Herr Groth hauptsächlich aus dem Verhalten einer Anzahl Derivate des Benzols einige, auf die Wirkungen gewisser, den Wasserstoff ersetzenden Radicale bezügliche Sätze abgeleitet (vergl. S. 226), ohne ihnen eine allgemeine Gültigkeit für alle Gruppen organischer Verbindungen zuschreiben zu wollen. Dieselben haben sich indessen auch bei weiteren Untersuchungen bestätigt gefunden — allerdings nur theilweise, denn es haben sich sogar Fälle ergeben, bei denen selbst die sonst so sehr gleichwerthig sich verhaltenden Cl, Br und J eine durchaus abweichende morphotrope Wirkung ausüben und sich keineswegs immer als isomorphotrop erweisen. Dasselbe wurde auch, und zwar in überraschender Weise bei den sonst durchgängig analog sich verhaltenden Radicalen K, Rb, Cs, NH_4, deren entsprechende Verbindungen daher auch stets als die besten Beispiele für die Isomorphie gelten, beobachtet.

Die Tabelle zeigt viele Beispiele, von denen ein Theil die von Herrn Groth verzeichneten Regeln bestätigt, während ein anderer mit diesen letzteren in vollem Widerspruche steht — ein Beweis dafür, wie weit wir uns noch von einer richtigen Formulirung der der Morphotropie zu Grunde liegenden Gesetze befinden.

Organische Verbindungen.

1. Substitution.

Einen der wichtigsten Beiträge zur Kenntniss der Morphotropie lieferte Herr H. Topsöe[1]) durch das eingehende Studium der Doppelverbindungen des Platin-, Gold-, Kupfer- und Quecksilber-Chlorids mit den einfach und mehrfach substituirten Methyl-, Aethyl- und Propyl-Ammoniumchloriden. Er zeigte, dass die bei Substitution des Wasserstoffs durch die Radicale der Fettreihe sowohl im Ammonium, als auch im Radical des bereits substituirten Ammoniums entstehenden Körper bald in sehr naher krystallographischer Beziehung zu einander stehen, bald etwas entferntere Aehnlichkeiten zeigen, oder endlich sich ohne Zwang gar nicht mit einander vergleichen lassen. Von den 85 durch den ausgezeichneten dänischen Forscher studirten Verbindungen sollen hier nur diejenigen zusammengestellt werden, welche morphotrope Beziehungen aufweisen. Es sind der Kürze wegen, dem Originale

[1]) Kryst.-Kem. Undersögelser over homologe Forbindelser. Overs. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882. Ein ausführliches Referat in Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 246.

folgend, mit Me, E, Pr die Radicale Methyl CH_3, Aethyl C_2H_5, Propyl C_3H_7 ausgedrückt worden.

$5 HgCl_2 . NR_4Cl$	System	$a:c$	$10\bar{1}1 . 01\bar{1}1$
Me_3H	hexagonal	1 : 1,1075	86° 2′
Me_4	„	1 : 1,1002	85° 52′
Me_2E_2	„	1 : 1,0855	85° 13′
E_4	„	1 : 1,0512	83° 53′
Pr_3H	„	1 : 1,0290	83° 0′
E_3H	„	1 : 1,0170	82° 30′
E_2H_2	„	1 : 1,0250	82° 50′
EH_3	„	1 : 0,9955	81° 35,5′

$PtCl_4 . 2NR_4Cl$	System	Axenverhältniss	β	$\bar{1}\bar{1}1 . \bar{1}1\bar{1}$ / $111 . 1\bar{1}\bar{1}$	$111 . \bar{1}11$	$111 . 11\bar{1}$
Me_4	regulär	—	—	70° 32′	70° 32′	70° 32′
Me_3E	„	—	—	70° 32′	70° 32′	70° 32′
Me_2E_2	tetrag.	1 : 1,0875 [1])	—	72° 43′	72° 43′	66° 4′
MeE_3	„	1 : 1,0108 [2])	—	70° 49′	70° 49′	69° 57′
E_4	monokl.	0,9875 : 1 : 0,9348 [3])	90° 46′	68° 42′ / 67° 59′	69° 19′	73° 52′

[1]) Groth u. Bodewig, Ber. chem. Ges. 1875, **8**, 240; Klein, Ann. Chem. Pharm. 1876, **181**, 368; $a:c = 1:1,0854$. — [2]) Klein, l. c. $a:c = 1:1,0193$. — [3]) Klein, l. c. tetragonal $a:c = 1,0149$. Liegt hier Dimorphie vor? Eine auffallende Aehnlichkeit mit dem letzten Gliede der Reihe hat das von C. Baerwald (Ber. chem. Ges. 1883, **16**, 528) untersuchte Dipropylallylammonium-Platinchlorid, $[(C_3H_7)_2 . C_3H_5 . N . HCl]_2PtCl_4$: es ist rhombisch mit $a:b:c = 0,9831:1:1,1217$; $111 . 1\bar{1}1 = 72° 58'$, $111 . \bar{1}11 = 74° 25'$.

	System	Axenverhältniss	β	$111 . 1\bar{1}1$	$111 . \bar{1}11$	$111 . 11\bar{1}$ / $\bar{1}11 . \bar{1}1\bar{1}$
		$AuCl_3 . NR_4Cl$:				
Me_4	tetragon.	1 : 0,8965	—	67° 27′	67° 27′	76° 32′
Me_3E	„	1 : 0,8693	—	66° 32′	66° 32′	78° 15′
Me_2E_2	„	1 : 0,8466	—	65° 45′	65° 45′	79° 43′
MeE_3	„	1 : 0,8016	—	64° 1′	64° 1′	82° 50′
E_4	monokl.	a c b 1,1498 : 1 : 1,3024 [1])	ab 92° 2′	60° 10′	69° 13′	80° 30′ / 82° 30′

[1]) Ist hier und da des bequemeren Vergleiches halber den Krystallen eine von der üblichen abweichende Stellung gegeben worden, so wurde dies in jedem einzelnen Falle durch besondere Ueberschrift der Axen und deren Grössen, sowie durch Angabe der Lage des Winkels β hervorgehoben. Diese Ueberschriften beziehen sich jedesmal, wenn nichts Anderes betont worden ist, nur auf die unter denselben befindliche Zahlenzeile.

	System	Axenverhältniss	010.110	001.011	001.101
		$CuCl_2 . 2NR_4Cl$:			
		b *2a* *c*			
Me_4	rhomb.	0,8377 : 1 : 0,6679	50° 3′	33° 44′	38° 34′
Me_3E	„	0,856 : 1 : 0,589	49° 27′	30° 25′	34° 28′
		c/2			
MeE_3	tetragon.	1 : 0,7385	45° 0′	36° 27′	36° 27′
E_4	„	1 : 0,6265	45° 0′	32° 4′	32° 4′
		$HgCl_2 . 2NR_4Cl$:			
		c *b* *3/2a*			
Me_4	rhomb.	0,7893 : 1 : 0,8649	51° 43′	40° 51′	47° 38′
Me_3E	„	0,7263 : 1 : 0,8458	54° 1′	40° 13,5′	49° 22′
Me_2E_2	„	0,766 : 1 : 0,866	52° 32′	40° 54′	48° 10′
MeE_3	tetragon.	1 : 1,0737	45° 0′	47° 2′	47° 2′
E_4	„	1 : 1,2190	45° 0′	50° 38′	50° 38′

	System	Axenverhältniss	α	β	γ	010.100	010.001	100.001	010.110	001.011	001.101
$HgCl_2 . NR_4Cl$											
Me_4	monokl.	0,5657 : 1 : 0,4813	—	93° 33′	—	90° 0′	90° 0′	86° 27′	60° 33′	25° 10′	41°52′ / 38°53′
Me_3E	„	(b : a : c) 1,7675 : 1 : 0,8137	(bc) 91° 27′	—	—	90° 0′	88° 33′	90° 0′	60° 29,5′	24° 58′ / 24° 27′	39° 7′
Me_2E_2	rhomb.	0,5871 : 1 : 0,4676	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	59° 35′	25° 4′	38°32′
E_4	triklin	0,6256 : 1 : 0,4946	91° 43′	93° 27,5′	90° 54,5′	88° 59′	88° 13,5′	86° 39′	61° 17′ / 62° 51,5′	22° 27,5′ / 22° 28,5′	39°34′ / 36°59′
$2HgCl_2 . NR_4Cl$											
Me_3E	rhomb.	0,8373 : 1 : 0,3847	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	50° 3,5′	21° 3′	24°41′
Me_2E_2	„	0,8214 : 1 : 0,3062 (c/3)	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	50° 36′	17° 6′	20°27′
MeE_3	monokl.	0,8073 : 1 : 0,3641	—	92° 37′	—	90° 0′	90° 0′	87° 23′	51° 7,5′	19° 59′	24°42′ / 23°49′
E_4	triklin	1,3265 : 1 : 1,3227	83° 29′	109° 50′	116° 15′	92° 9′	88° 42′	71° 53′	49° 47′ / 47° 22′	20° 27′ / 20° 46,5′	24°46′ / 15° 0′
$2HgCl_2 . NR_3HCl$											
Me_3H	triklin	0,9033 : 1 : 0,4042	85° 13,5′	98° 48,5′	87° 46′	93° 1′	84° 49,5′	80° 58′	46° 28′ / 49° 49′	22° 27′ / 21° 2′	26° 7′ / 22°45′
E_3H	monokl.	0,7353 : 1 : 0,3560		94° 18′		90° 0′	90° 0′	85° 42′	53° 45′	19° 33′	26°35′ / 24°59′
$5HgCl_2 . 2NR_2H_2Cl$									010.210		
Me_2H_2	triklin	1,9605 : 1 : 0,8685	95° 5,5′	98° 40,5′	90° 17′	88° 56′	84° 48′	81° 16′	45° 14′ / 46° 20′	24° 0′ / 22° 23′	25° 3′ / 22°14′
E_2H_2	monokl.	1,820 : 1 : 0,6873	90° 0′	96° 30,5′	90° 0′	90° 0′	90° 0′	83° 29,5′	010.210 47° 52′	34° 19′	21°21′ / 19°47,5′

$PtCl_4 . 2NR_3HCl$:

	System	Axenverhältniss	β	110 . 010	001 . 011	001 . 101
Me_3H	regulär	—	—	45° 0′	45° 0′	45° 0′
E_3H	monoklin	1,0028 : 1 : 0,9332 [1]	99° 37′	44° 40′	42° 37′	46° 35′ 37° 54′

[1]) Topsöe, Sitzb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 2, 105.

$PtCl_4 . 2NR_2H_2Cl$:

	System	Axenverhältniss	β	110 . 010	001 . 011	001 . 101
Me_2H_2	rhomb.	0,9956 : 1 : 0,9764 [1]	90° 0′	45° 7,5′	44° 19′	44° 26,5′
E_2H_2	monoklin	0,9270 : 1 : 0,8575 [2]	93° 46′	47° 14′	40° 33′	41° 2′ 44° 30′

[1]) Herr Hiortdahl (Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 463) beschrieb noch eine zweite rhombische Modification: 0,6216 : 1 : 0,8899. Vergl. auch Luedecke, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 325. — [2]) Vergl. Topsöe, Wien. Akad. Sitzb. 1876, **73**, Abth. 2, 102.

$PtCl_4 . 2NRH_3Cl$:

	System	Axenverhältniss	β	110 . 010	001 . 011	001 . 101
MeH_3	hexagon.	1,7321 : 1 : 1,5652 [1]	—	30° 0′	57° 29′	42° 10′
EH_3	„	1,7321 : 1 : 1,1965 [2]	—	30° 0′	50° 6,5′	34° 38′
PrH_3	monoklin	1,6536 : 1 : 1,4135	104° 26,5′	31° 59′	53° 51′	34° 28′ 46° 41,5′

[1]) Vergl. Luedecke, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 326. Das hier angeführte Axenverhältniss entspricht $\sqrt{3} : 1 : c$. — [2]) Vergl. Topsöe, Sitzb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 2, 98.

$AuCl_3 . NR_3HCl$:

	System	Axenverhältniss	β	110 . 010	001 . 011	001 . 101
Me_3H	rhomb.	0,8618 : 1 : 0,7711 [1] (c/2)	—	49° 14′	37° 38′	41° 49′
E_3H	monoklin	0,8231 : 1 : 0,7840	102° 39′	51° 10′	37° 5′	37° 28′ 49° 30′

[1]) Herr Hiortdahl (Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 466) hat diese Verbindung als monoklin 0,8546 : 1 : 0,8564 $\beta = 98^0 31'$ beschrieben. Vielleicht liegt Dimorphie vor?

$AuCl_3 . NRH_3Cl$:

	System	Axenverhältniss	β	110 . 010	001 . 011	001 . 101
MeH_3	monoklin	2,533 : 1 : 1,637	107° 30′	22° 29′	57° 21,5′	37° 24,5′ 27° 18′
EH_3 [1])	„	2,5838 : 1 : 1,6566	109° 43,5′	22° 21′	57° 20′	37° 36,5′ 26° 23,5′
PrH_3	„	2,9405 : 1 : 1,4930	105° 25,5′	19° 26′	55° 12,5′	29° 30′ 23° 19,5′

[1]) Vergl. Topsöe, Sitzb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 2, 97.

$HgCl_2 . 2NRH_3Cl$:

	System	Axenverhältniss	β	110 . 010	001 . 011	001 . 101
MeH_3	monoklin	0,6030 : 1 : 0,8488	96° 20′	59° 4′	40° 9′	58° 56′ 50° 24′
EH_3 [1])	tetragon.	1 : 0,9243	—	45° 0′	42° 45′	42° 45′

[1]) Vergl. Topsöe, Sitzb. Akad. Wien. 1876, **73**, Abth. 2, 96.

… .110	001.011	001.101
13′	25° 53′	32° 27′
49′	26° 3′	31° 14,5′
0′	28° 2′	31° 35′
49′	39° 48′	40° 46′
3′	43° 37′	43° 41′

…, 73, Abth. 2, 94.

… der Wasserstoffatome … Me bezw. E) oder den- … ffs in Trimethyl- bezw. … bezw. Methyl hervor- … ungen geeignet:

…	…	…
0′	57° 29′	42° 10′
7,5′	44° 19′	44° 26,5
52′	55° 4′	41° 40′
0′	45° 0′	45° 0′
0′	45° 0′	45° 0′

…0, 4, 325. — [2]) Hiort- … agonale Verbindung MeH_3 … β-Modification von Me_2H_2.

… .110	001.011	001.101
21′	36° 1′	45° 0,5′ / 40° 17,5′
14′	37° 38′	41° 49′
0′	41° 52,5′	41° 52,5′
4′	40° 9′	58° 56′ / 50° 24′
56′	39° 51′	57° 45′ / 51° 13′
54′	43° 12′	54° 31,5′ / 51° [illegible]
2′	38° 17′	53[illegible]

	010 . 100	010 . 001	100 . 001	010 . 110	001 . 011	001 . 101
			$HgCl_2 . NR_4Cl$:			
Me_3H monoklin						
1,6165 : 1 : 0,8269 (c/2)	90° 0′	90° 0′	82° 42′	58° 3′	39° 21,5′	28° 32,5′ 25° 27′
Me_4 monoklin						
1,767 : 1 : 0,850 (b a)	90° 0′	86° 27′	90° 0′	60° 33′	41° 52′ 38° 53′	25° 40′
			$2HgCl_2 . NR_4Cl$:			
MeH_3 rhombisch 0,7632 : 1 : 0,4853	90° 0′	90° 0′	90° 0′	52° 38′	25° 53′	32° 27′
Me_2H_2 monoklin						
0,7812 : 1 : 0,5011 (a/3, c/3)	90° 0′	90° 0′	76° 13′	52° 49′	25° 57′	36° 19′ 28° 23′
Me_3H triklin						
0,9033 : 1 : 0,4042	93° 1′	84° 49,5′	80° 58′	49° 49′ 46° 48′	22° 27′ 21° 2′	26° 7′ 22° 45′
	γ 87° 46′	α 85° 13,5′	β 98° 48,5′			

	System	Axenverhältniss	β	010 . 110	001 . 011	001 . 101
		$CuCl_2 . 2NR_4Cl$:				
MeH_3	rhomb.	0,972 :1:0,833	—	45° 49′	39° 58′	40° 46′
Me_2H_2	„	0,895 :1:0,688	—	48° 11′	34° 31′	37° 33′
Me_4	„	0,8377:1:0,6679 (b 2a)	—	50° 3′	33° 44′	38° 34′
		$PtCl_4 . 2NR_4Cl$:				
EH_3	hexag.	1,7321:1:1,1965 ($\sqrt{3}$)	—	30° 0′	50° 6′	34° 48′
E_2H_2	monokl.	1,3034:1:1,2203	94° 28,5′	37° 35′	50° 35,5′	45° 12′ 41° 2′
E_3H	„	1,4979:1:1,2665	95° 31′	33° 51′	51° 34,5′	42° 29′ 37° 54′
E_4	„	0,9875:1:0,9348	90° 46′	44° 38,5′	43° 4′	43° 47′ 43° 4′

Nimmt man die Hemipyramiden $\{111\}$ und $\{\bar{1}11\}$ der beiden mittleren Verbindungen als $\{110\}$ bezw. $\{011\}$ an, so ergiebt sich für die drei letzten Glieder der Reihe auch folgende Annäherung:

E_2H_2	monokl.	0,9270:1:0,8575	93° 46′	47° 14′	40° 33′	41° 2′ 44° 30′
E_3H	„	1,0028:1:0,9332	99° 37′	44° 40′	42° 37′	37° 54′ 46° 35′
E_4	„	0,9875:1:0,9348	90° 46′	44° 38,5′	43° 4′	43° 3′ 43° 47′

Vergl. auch die Dipropylallylverbindung S. 233.

	001.010	100.010	100.001	010.110	001.110	001.101
			$AuCl_3 . NR_4Cl$:			
EH_3 monoklin 2,5838:1:1,6566	90° 0′	90° 0′	70°16,5′	22°21′	57°20′	{37°36,5′ 26°23,5′}
E_2H_2 rhombisch 2c b a 0,9670:1:0,7954	90° 0′	90° 0′	90° 0′	45°58′	38°30′	39°27′
E_3H monoklin 0,8231:1:0,7840	90° 0′	90° 0′	77°21′	51°10′	37°25′	{37°28′ 49°30′}
E_4 monoklin b a c 1:1,4498:1,3024	87°58′	90° 0′	90° 0′	{49°43′ 47°25′}	37°32′	41° 2′

	α	β	γ	010.110	001.011	001.101
			$HgCl . NR_4Cl$:			
E_2H_2 rhombisch ⅔a 0,6568:1:0,4624	90° 0′	90° 0′	90° 0′	56°42′	24°49′	35° 9′
E_4 triklin 0,6256:1:0,4946	91°43′	98°27,5′	90°54,5′	{61°17′ 62°51,5′}	{22°27,5′ 22°28,5′}	{39°34′ 36°59′}
			$2 HgCl . NR_4Cl$:			
EH_3 rhombisch 0,8059:1:0,4889	—	—	—	51° 8′	26°3′	31°14,5′
E_3H monoklin 0,7353:1:0,3560	—	94°18′	—	53°45′	19°33′	{26°35′ 24°59′}
E_4 triklin 1,3265:1:1,3227	83°29′	109°50′	116°15′	{49°47′ 47°22′}	{20°27′ 20°46,5′}	{15° 0′ 24°46′}

	System	Axenverhältniss	β	010.110	001.011	001.101
			$CuCl_2 . 2 NR_4Cl$:			
EH_3	rhomb.	0,9980:1:0,9532	—	45° 3′	43°37′	43°41′
E_3H	monokl.	1,0674:1:0,9745	98°16′	46°34′	43°58′	{50°37′ 41°51′}
E_4	tetrag.	1:0,8865	—	45° 0′	41°33,5′	41°33,5′
			$AuCl_3 . NMe_3RCl$:			
Me_3H	rhomb.	0,8618:1:0,7711	—	49°14′	37°38′	41°49′
Me_3E	tetrag.	1:0,8693	—	45° 0′	41° 0′	41° 0′
			$HgCl_2 . 2 Me_3RCl$:			
Me_3H	monokl.	0,7033:1:0,9396	92° 3′	54°54′	43°12′	{54°31,5′ 51°54′}
Me_3E	rhomb.	0,7263:1:0,8458	—	54° 1′	40°13,5′	49°22′
			$HgCl_2 . NMe_3RCl$:			
Me_3H	monokl.	c/2 1,6165:1:0,8269	97°18′	31°57′	39°21,5′	{28°32,5′ 25°27,5′}
Me_3E	„	1,7675:1:0,8137	91°27′	29°30,5′	39° 7′	{24°58′ 24°27′}

	α	β	γ	010.110	001.011	001.101
			$2\,HgCl_2 . NMe_3RCl$:			
Me_3H triklin 0,9033:1:0,4042	85° 13,5′	98°48,5′	87°46′	{49°49′ 46°28′	{22°27′ 21° 2′	{26° 7′ 22°45′
Me_3E rhombisch 0,8373:1:0,3847	—	—	—	50° 3,5′	21° 3′	24°41′

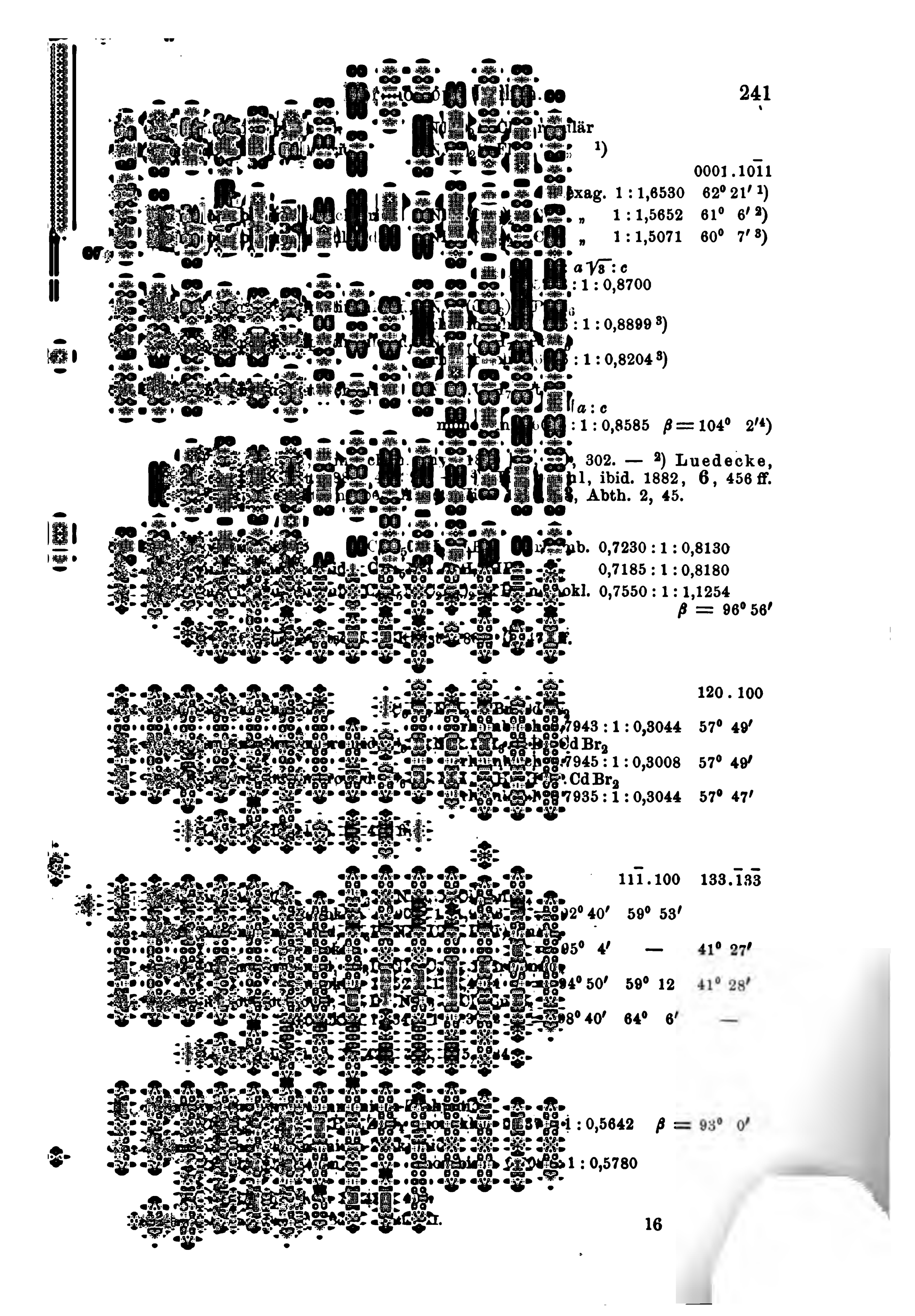
	System	Axenverhältniss	β	010.110	001.011	001.101
		$PtCl_4 . 2\,NE_3RCl$:				
E_3H	monokl.	1,4979:1:1,2665	95°31′	44°40′	42°37′	{37°54′ 46°35′
E_3Me	tetrag.	1:1,0108	—	45° 0′	45°18′	45°18′
		$AuCl_3 . NE_3RCl$:				
E_3H	monokl.	0,8231:1:0,7840	102°39′	51°10′	37°25′	{49°30′ 37°28′
E_3Me	tetrag.	1:0,8016	—	45° 0′	38°43′	38°43′
		$2\,HgCl_2 . NE_3RCl$:				
E_3H	monokl.	0,7353:1:0,3560	94°18′	53°45′	19°33′	{26°35′ 24°59′
E_3Me	„	0,8073:1:0,3641	92°37′	51° 7,5′	19°59′	{24°42′ 23°49′
		$CuCl_2 . 2\,NE_3RCl$:				
E_3H	monokl.	1,0674:1:0,9745	98°16′	46°34′	43°58′	{50°27′ 41°51′
E_2Me	tetrag.	1:1,044	—	45° 0′	46°14′	46°14′

Aus den vorstehenden Beispielen ergiebt sich, dass die successive Substitution des Wasserstoffs durch die Radicale der Fettreihe oder, was dasselbe ist, durch Methyl durchaus nicht gleichsinnige Veränderungen hervorruft. Bald wird das System fort und fort weniger symmetrisch, bald schlägt die Wirkung plötzlich um und es findet eine Umkehr zu Systemen mit höherer Symmetrie statt, bald endlich tritt überhaupt keine Systemänderung ein und die Körper, die sich durch sehr abweichenden Gehalt an CH_3- bezw. $CH_2 . CH_3$- u. s. w. Gruppen unterscheiden, ähneln krystallographisch einander so sehr, dass sie für isomorph gelten könnten. Vergl. z. B. die Reihe 5 $HgCl_2 . NR_4Cl$ (S. 233).

Von anderweitigen Reihen, in denen krystallographische Beziehungen beobachtet wurden, möge noch folgende Auswahl angeführt werden [1]:

---

[1] Zahlreiche weitere Fälle finden sich entweder in Originalabhandlungen oder Referaten in der Zeitschr. f. Kryst. herausgegeben von P. Groth, Bd. 1 bis 15 und 17 bis 20 (Leipzig, 1877—1892).



0001.10$\bar{1}$1

hexag. 1 : 1,6530 62° 21′ [1]

„ 1 : 1,5652 61° 6′ [2]

„ 1 : 1,5071 60° 7′ [3]

$a\sqrt{3} : c$

: 1 : 0,8700

: 1 : 0,8899 [3]

: 1 : 0,8204 [3]

$a : c$

: 1 : 0,8585 $\beta = 104° 2'$ [4]

302. — [2]) Luedecke, ibid. 1882, 6, 456 ff. Abth. 2, 45.

0,7230 : 1 : 0,8130

0,7185 : 1 : 0,8180

0,7550 : 1 : 1,1254 $\beta = 96° 56'$

120 . 100

7943 : 1 : 0,3044 57° 49′

Cd Br_2

7945 : 1 : 0,3008 57° 49′

Cd Br_2

7935 : 1 : 0,3044 57° 47′

	11$\bar{1}$.100	133.$\bar{1}\bar{3}\bar{3}$
92° 40′	59° 53′	
95° 4′	—	41° 27′
94° 50′	59° 12	41° 28′
98° 40′	64° 6′	—

1 : 0,5642 $\beta = 93° 0'$

1 : 0,5780

	System	Axenverhältniss	010.110	001.011	001.101
		$CuCl_2 . 2 NR_4Cl$:			
		b : *2a* : *c*			
Me_4	rhomb.	0,8377 : 1 : 0,6679	50° 3′	33° 44′	38° 34′
Me_3E	„	0,856 : 1 : 0,589	49° 27′	30° 25′	34° 28′
		c/2			
MeE_3	tetragon.	1 : 0,7385	45° 0′	36° 27′	36° 27′
E_4	„	1 : 0,6265	45° 0′	32° 4′	32° 4′
		$HgCl_2 . 2 NR_4Cl$:			
		c : *b* : *3/2a*			
Me_4	rhomb.	0,7893 : 1 : 0,8649	51° 43′	40° 51′	47° 38′
Me_3E	„	0,7263 : 1 : 0,8458	54° 1′	40° 13,5′	49° 22′
Me_2E_2	„	0,766 : 1 : 0,866	52° 32′	40° 54′	48° 10′
MeE_3	tetragon.	1 : 1,0737	45° 0′	47° 2′	47° 2′
E_4	„	1 : 1,2190	45° 0′	50° 38′	50° 38′

	System	Axenverhältniss	α	β	γ	010.100	010.001	100.001	010.110	001.011	001.101
$HgCl_2 . NR_4Cl$											
Me_4	monokl.	0,5657 : 1 : 0,4813	—	93° 33′	—	90° 0′	90° 0′	86° 27′	60° 33′	25° 10′	41° 52′ 38° 53′
Me_3E	"	*b a c* 1,7675 : 1 : 0,8137	*bc* 91° 27′	—	—	90° 0′	88° 33′	90° 0′	60° 29,5′	24° 58′ 24° 27′	39° 7′
Me_2E_2	rhomb.	0,5871 : 1 : 0,4676	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	59° 35′	25° 4′	38° 32′
E_4	triklin	0,6256 : 1 : 0,4946	91° 43′	93° 27,5′	90° 54,5′	88° 59′	88° 13,5′	86° 39′	61° 17′ 62° 51,5′	22° 27,5′ 22° 28,5′	39° 34′ 36° 59′
$2HgCl_2 . NR_4Cl$											
Me_3E	rhomb.	0,8373 : 1 : 0,3847	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	50° 3,5′	21° 3′	24° 41′
Me_2E_2	"	0,8214 : 1 : 0,3062 (c/3)	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	50° 36′	17° 6′	20° 27′
MeE_3	monokl.	0,8073 : 1 : 0,3641	—	92° 37′	—	90° 0′	90° 0′	87° 23′	51° 7,5′	19° 59′	24° 42′ 23° 49′
E_4	triklin	1,3265 : 1 : 1,3227	83° 29′	109° 50′	116° 15′	92° 9′	88° 42′	71° 53′	49° 47′ 47° 22′	20° 27′ 20° 46,5′	24° 46′ 15° 0′
$2HgCl_2 . NR_3HCl$											
Me_3H	triklin	0,9033 : 1 : 0,4042	85° 13,5′	98° 48,5′	87° 46′	93° 1′	84° 49,5′	80° 58′	46° 28′ 49° 49′	22° 27′ 21° 2′	26° 7′ 22° 45′
E_3H	monokl.	0,7353 : 1 : 0,3560		94° 18′		90° 0′	90° 0′	85° 42′	53° 45′	19° 33′	26° 35′ 24° 59′
$5HgCl_2 . 2NR_2H_2Cl$									010.210		
Me_2H_2	triklin	1,9605 : 1 : 0,8685	95° 5,5′	98° 40,5′	90° 17′	88° 56′	84° 48′	81° 16′	45° 14′ 46° 20′	24° 0′ 22° 23′	25° 3′ 22° 14′
E_2H_2	monokl.	1,820 : 1 : 0,6873	90° 0′	96° 30,5′	90° 0′	90° 0′	90° 0′	83° 29,5′	010.210 47° 52′	34° 19′	21° 21′ 19° 47,5′

11.	Dichlormethyl-p-tolylsulfon,	$CHCl_2 . SO_2C_7H_7$ rhomb. 0,5324 : 1 : 0,7912
12.	Dibrommethyl-p-tolylsulfon,	$CHBr_2 . SO_2C_7H_7$ monoklin 1,3846 : 1 : 1,1036 $\beta = 116^0\ 0'$
13.	Propylphenylsulfon,	$C_3H_7 . SO_2C_6H_5$ monoklin 1,1481 : 1 : 0,9018 $\beta = 99^0\ 19'$
14.	Propyl-p-tolylsulfon,	$C_3H_7 . SO_2 . C_7H_7$ monoklin 2,0472 : 1 : 1,4407 $\beta = 98^0\ 45'$
15.	Benzylphenylsulfon,	$C_7H_7 . SO_2 . C_6H_5$ rhomb. 0,4557 : 1 : 0,6749
16.	Aethylidenjodphenylsulfon,	$CH_3 . CHJ . SO_2C_6H_5$ monoklin 1,3517 : 1 : 2,0929 $\beta = 93^0\ 38'$
17.	Aethylidenchlor-p-tolylsulfon,	$CH_3 . CHCl . SO_2C_7H_7$ rhomb. 0,5207 : 1 : 0,7851
18.	Aethylidenjod-p-tolylsulfon,	$CH_3 . CHJ . SO_2C_7H_7$ monoklin 1,4046 : 1 : 1,1157 $\beta = 116^0\ 39'$
19.	Aethylphenylsulfon,	$C_2H_5SO_2 . C_6H_5$ monoklin 1,3333 : 1 : 0,7270 $\beta = 93^0\ 3'$
20.	Aethyl-p-tolylsulfon,	$C_2H_5SO_2C_7H_7$ rhomb. 1,3872 : 1 : 0,7291

Die Körper 1 bis 18 untersuchte Herr Brugnatelli, Giorn. di miner. 1890, 1, 202 und 1891, 2, 125. — Die hier wiedergegebenen Zahlen weichen vielfach von denjenigen, die derselbe Krystallograph für die Abhandlung des Herrn R. Otto (Journ. f. prakt. Chem. 1889 [2], 40, 505) geliefert hat, etwas ab, doch scheinen sie genauer als jene zu sein. Die beiden letzten Substanzen untersuchte Herr Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1883, 7, 46.

In vorstehender Reihe sieht man deutlich den eine Verringerung der Symmetrie bewirkenden Einfluss des ersten eintretenden Chloratoms und das Symmetrischerwerden der Form durch Hinzukommen des zweiten Chloratoms beim Vergleich von 1, 2 und 5, hingegen ein entgegengesetztes Verhalten bei 7, 8 und 11. Bemerkenswerth ist ferner die meist nicht analoge morphotrope Aenderung, welche das Chlor (2, 8, 11, 17) einerseits und die sich isomorphotrop verhaltenden Brom und Jod andererseits hervorrufen (3 und 4, 9 und 10, 12, 18), obwohl in einem Falle auch die erwartete Aehnlichkeit zu Tage tritt (5 und 6). Hervorzuheben ist indessen die Mischbarkeit von 2 und 3 in der Form der letzteren Verbindung, woraus vielleicht auf die Dimorphie des Chlor-Abkömmlings geschlossen werden darf und sich die Nichtübereinstimmung seiner stabilen Gestalt mit denjenigen der entsprechenden Jod- bezw. Brom-Derivate erklärt.

1.	Ditolyltrichloräthan,	$CCl_3.CH.(C_7H_7)_2$ monoklin 0,7755 : 1 : 1,8783 $\beta = 99^0\ 49'$
2.	Diphenyltribromäthan,	$CBr_3.CH(C_6H_5)_2$ monoklin 1,2142 : 1 : 0,6048 $\beta = 100^0\ 31'$
	Diphenyltrichloräthan,	$CCl_3CH(C_6H_5)_2$ monokl., wahrscheinl. isomorph mit 2.
3.	Dimonobromphenyltrichloräthan,	$CCl_3CH(C_6H_4Br)_2$ rhomb. 0,5103 : 1 : 0,4043
4.	Dimonochlornitrophenyltrichloräthan,	$CCl_3CH(C_6H_3NO_2Cl)_2$ monoklin 1,3104 : 1 : ? $\beta = 110^0\ 35'$
5.	Diphenyldibromäthan,	$CBr_2HCH(C_6H_5)_2$ monoklin 1,2221 : 1 : 0,4247 $\beta = 105^0\ 22'$
6.	Diphenyldichloräthylen,	$CCl_2C(C_6H_5)_2$ monoklin 1,3367 : 1 : 1,7588 $\beta = 119^0\ 46'$

7.	Dimonochlorphenyldichloräthylen,	$CCl_2C(C_6H_4Cl)_2$ rhomb.	0,4246 : 1 : 0,5122
8.	Dimonobromphenyldichloräthylen,	$CCl_2C(C_6H_5Br)_2$ rhomb.	0,4211 : 1 : 0,5206

Hintze, Pogg. Ann. 1874, **152**, 265.

Isomorph sind 7 und 8, deren $a:b:c$ mit $c:b:a$ von 3 ähnlich sind, bei welcher Stellung indessen Abweichungen im Habitus eintreten würden. Unverkennbar sind auch die Aehnlichkeiten von 5 mit 2.

1.	Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$	α-rhombisch	0,5716 : 1 : 0,5867		$110.1\bar{1}0 = 59^0\ 30'$ [1]
	Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$	β-rhombisch	0,7888 : 1 : 0,6959 [2]		
2.	Triphenylmethan mit Krystallbenzol	hexagonal	0,866 : 1 : 2,5565		$10\bar{1}0.01\bar{1}0 = 60^0\ 0'$ [1]
3.	Triphenylbrommethan, $(C_6H_5)_3CBr$	hexagonal	0,866 : 1 : 0,7844		„ „ $= 60^0\ 0'$ [1]
4.	Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3COH$	hexagonal	0,866 : 1 : 0,6984		„ „ $= 60^0\ 0'$ [2]
5.	Triphenylcarbinol-Aether, $(C_6H_5)_3COC_2H_5$	monoklin	0,6301 : 1 : 0,5504	$\beta = 120^0\ 49'$	$110.010 = 61^0\ 35'$ [1]
6.	Triphenylacetonitril, $(C_6H_5)_3C.CN$	monoklin	1,8495 : 1 : 1,8676	$\beta = 108^0\ 40'$	$100.110 = 60^0\ 17'$ [2]
7.	Triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_3C.CO_2H$	monoklin	0,8346 : 1 : 0,9250	$\beta = 137^0\ 25,5'$	$110.010 = 60^0\ 33'$ [2]

[1]) Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 545 ff. — [2]) Groth, nach Messungen von Beckenkamp, Henriques, Fock und Calderon, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 478 ff. $0,866 = \frac{1}{2}\sqrt{3}$.

Herr Hintze macht auch auf den „pseudohexagonalen Winkel" $120^0\ 49'$ bei 5 aufmerksam und bemerkt l. c. S. 551: „Die Vergleichung der Winkel in der einzigen Symmetrieebene des monoklinen Systems mit denen in der vornehmsten Symmetrieebene des hexagonalen Systems, der basischen, scheint mir nicht ohne Berechtigung zu sein." Das Brom wirkt hier nicht, wie bei den von Herrn Groth studirten aromatischen Verbindungen, symmetrie-verringernd.

1.	Tetraphenyläthan mit Krystallbenzol, $C_2H_2(C_6H_5)_4$	monoklin	0,4989 : 1 : 0,8418	$\beta = 109^0\ 14'$
2.	Tetraphenyläthylen, $C_2(C_6H_5)_4$	triklin	1,1187 : 1 : 1,1000	$\alpha = 88^0\ 33'$ $\beta = 110^0\ 11'$ $\gamma = 119^0\ 51'$

Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 536.

1.	Acetamid,	$C_2H_3O.NH_2$	hexagon.	1 : 0,5887 [1]	
2.	Chloracetamid,	$C_2H_2ClO.NH_2$	monokl.	1,4460 : 1 : 3,9865	$\beta = 98^0\ 49'$ [1]
3.	Dichloracetamid,	$C_2HCl_2O.NH_2$	„	1,6468 : 1 : ?	$\beta = 128^0\ 31'$ [1]
4.	Trichloracetamid,	$C_2Cl_3O.NH_2$	„	1,7485 : 1 : 0,8490	$\beta = 101^0\ 24'$ [1]
5.	Tribromacetamid,	$C_2Br_3O.NH_2$	„	1,7339 : 1 : 0,8636	$\beta = 100^0\ 23'$ [2]

[1]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 554 ff. — [2]) Brezina, ibid. 1881, **5**, 587.

Der Eintritt des ersten Chloratoms setzt die ursprüngliche Symmetrie herab, die folgenden erhöhen sie aber nicht; das Brom wirkt dem Chlor isomorphotrop.

Nr.	Substanz	System	Axenverhältnis	Winkel
1.	Acetanilid, $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ . . .	rhomb.	0,8488:1:1,0335 [1])	
2.	Dichloracetanilid, $C_6H_5.NH.C_2HCl_2O$ . .	monokl.	0,8539:1:0,7904	$\beta = 97^0 31'$ [2])
3.	Methylacetanilid, $C_6H_5.NCH_3.C_2H_3O$ . .	rhomb.	0,8494:1:0,3953 [3])	
4.	Aethylacetanilid, $C_6H_5.NC_2H_5.C_2H_3O$ . .	rhomb.	0,8401:1:1,0064 [4]) [3])	
5.	Propylacetanilid, $C_6H_5.NC_3H_7.C_2H_3O$ . .	monokl.	1,3264:1: ?	$\beta = 101^0 56'$ [3])
6.	Orthojodacetanilid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.J$ . . 1 2	rhomb.	0,6703:1:0,7514 [5])	
7.	o-Acetanisid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.OCH_3$	rhomb.	1,0640:1:2,0577 [5])	
8.	m-Jodacetanilid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.J$ . . 1 3	rhomb.	0,5182:1:0,2609 [6])	
9.	m-Nitroacetanilid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.NO_2$.	monokl.	0,7278:1:1,9772	$\beta = 98^0 13'$ [5])
10.	p-Bromacetanilid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.Br$. 1 4	monokl.	1,5619:1:0,7221	$\beta = 117^0 13'$ [7]) [8])
11.	p-Jodacetanilid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.J$ . . 1 4	monokl.	1,5954:1:0,7415	$\beta = 117^0 13'$ [5])
12.	p-Nitroacetanilid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.NO_2$	rhomb.	0,8889:1:1,0445 [9])	
13.	p-Acetanisid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.OCH_3$	rhomb.	*c b 2a* 0,8304:1:1,3490 [5])	
14.	o-Nitro-p-Bromacetanilid, $C_6H_3.NH.C_2H_3O.NO_2.Br$ 1 2 4	triklin	0,728 :1:0,378	$\alpha = 104^0 44'$ $\beta = 95^0 25'$ $\gamma = 92^0 19'$. [10])
15.	m-Nitro-p-Bromacetanilid, $C_6H_3.NH.C_2H_3O.NO_2.Br$ 1 3 4	monokl.	0,690 :1:0,563 ($a:c = 1,22$)	$\beta = 112^0 6'$ [10])
16.	m-Nitro-p-Jodacetanilid, $C_6H_3.NH.C_2H_3O.NO_2.J$	monokl.	0,660 :1:0,565 ($a:c = 1,19$)	$\beta = 115^0 23'$ [11])
17.	m-Nitro-p-Jodanilin, $C_6H_3.NH_2.NO_2.J$ . . . 1 3 4	monokl.	3,696 :1:2,934 ($a:c = 1,26$)	$\beta = 114^0 6'$ [11])
18.	m-Nitro-o-Jodanilin (?), $C_6H_3.NH_2.NO_2.J$ . . . 1 3 2	monokl.	0,6041:1:0,6520	$\beta = 112^0 2'$ [5])
19.	p-Nitro-o-Bromacetanilid, $C_6H_3.NH.C_2H_3O.Br.NO_2$ 1 2 4	rhomb.	0,289 :1:0,183 [10])	
20.	p-Nitro-o-Jodacetanilid, $C_6H_3.NH.C_2H_3O.J.NO_2$ 1 2 4	rhomb.	0,2994:1:0,1729 [6])	
21.	p-Chlor-o-Chloracetanilid, $C_6H_3.NH.C_2H_3O.Cl_2$. 1 2.4	monokl.	0,8263:1:0,6828	$\beta = 102^0 27'$ [12])
22.	p-Brom-o-Bromacetanilid, $C_6H_3.NH.C_2H_3O.Br_2$. 1 2.4	monokl.	0,8132:1:0,6895	$\beta = 102^0 56,5'$ [7])

23. o-Nitro-p-Brom-o-Jodacetanilid,
$\underset{1}{C_6H_2}\underset{2}{NHC_2H_3O.NO_2}.\underset{4}{Br}.\underset{6}{J}$ monokl. 1,774:1:1,065 $\beta = 101^0\ 59'$ [11])

24. Tribrom-m-Nitroacetanilid,
$\underset{1}{CH.NHC_2H_3O}.\underset{3}{NO_2}.\underset{2.4.6}{Br_3}$ monokl. 0,915:1:1,075 $\beta = 105^0\ 25'$ [10])

[1]) Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 304. — [2]) Friedländer, ibid. S. 622. — [3]) Duparc und Le Royer, Bull. soc. franç. de minér. 1891, **14**, 54. — [4]) Wickel, Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 81. — [5]) Sansoni, ibid. 1890, **18**, 102 und Rivista di miner. 1888, **2**, 55 (Referate). Das Original in Atti Soc. sc. nat. Milano 1887, **30** ist mir nicht zugänglich gewesen. — [6]) Sansoni, Giorn. di miner. 1890, **1**, 35. — [7]) Mügge, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 335. — [8]) Panebianco, ibid. S. 393. — [9]) Arzruni, ibid. 1877, **1**, 444. — [10]) Artini, Giorn. di miner. 1890, **1**, 212. — [11]) Artini, ibid. 1891, **2**, 43. — [12]) Keith, N. Jahrb. f. Min. 1889, Beil.-Bd. **6**, 193. Vergl. Negri, Riv. di miner. 1891, **9**.

Unverkennbare, fast an Gleichheit reichende Aehnlichkeiten mit der Anfangssubstanz zeigen im Axenverhältniss die Glieder 4, 12 und 24. Aehnlichkeiten in zwei Axen weisen mit 1 die Verbindungen 2, 3, 7, 13, 21, 22 und 23 auf. Das in die Gruppe C_2H_3O eintretende Chlor, sowie der Eintritt von Br oder J in das C_6H_5-Radical bewirken grosse Veränderungen theils im Krystallsystem (2), theils im ursprünglichen Axenverhältniss (6, 8) oder auch in beiden zugleich (10, 11). Wohl vergleichbar mit einander sind aber die analog constituirten Abkömmlinge, z. B. 10 und 11, 15 und 16 (auch 17), 19 und 20, welche sich paarweise isomorph bezw. isomorphotrop erweisen. Nicht zu verkennen sind auch einige Aehnlichkeiten bei den Isomeren, z. B. bei 6 und 11. Herr Sansoni stellt in seiner unter 5 citirten Arbeit noch weitere Vergleiche an, welche von Interesse sind.

Substanz	System	Axenverhältniss	β	Spaltbarkeit	Ebene der opt. Axen	Erste Mittellinie
Acetanilid (1)[1]) . . .	rhomb.	a : b : 2c 0,8488:1:2,0670	—	001	010	⊥ 001
o-Jodacetanilid (6) . .	„	a : b : 3c 0,6702:1:2,2542	—	?	010	?
p-Jodacetanilid (11) .	monokl.	a/2 : b : 3c 0,7977:1:2,2245	117° 13′	103	010	⊥ 103
p-Bromacetanilid (10)	„	a/2 : b : 3c 0,7809:1:2,1663	117° 13′	103	010	⊥ 103
o-Acetanisid (7) . . .	rhomb.	a/2 : b : c 0,5320:1:2,0577	—	001	010	⊥ 001
p-Acetanisid (1 . .	„	a : b : 3c 0,6744:1:2,4912	—	001	010	⊥ 001
m-Nitroacetanilid (9)	monokl.	a : b : c 0,7278:1:1,9772	98° 13′	001	010	⊥ 001

[1]) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die laufenden Nummern der vorigen Tabelle. In diese hätten noch viel mehr Glieder (z. B. Nr. 2, 12) aufgenommen werden können.

Auf Aehnlichkeiten, welche zwischen den Salzen des Stanndimethyls, -diäthyls und -dipropyls, bezw. -trimethyls und -triäthyls einerseits und denjenigen zwei- bezw. einwerthiger Elemente bestehen, hat Herr Th. Hiortdahl hingewiesen *):

Substanz	Formel	System	Axenverhältnis		
Stanndimethylchlorid,	$Sn(CH_3)_2Cl_2$	rhomb.	0,8341:1:	0,9407	
Stanndiäthylchlorid,	$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$	„	0,8386:1:	0,9432	
Bleichlorid,	$PbCl_2$	„	0,8408:1:	0,9990	
Stanndipropylchlorid,	$Sn(C_3H_7)_2Cl_2$	rhomb.	0,6943:1:$^4/_3\times$	1,0047	
Quecksilberchlorid,	$HgCl_2$	„	0,7254:1:	1,0688	
Quecksilberbromid,	$HgBr_2$	„	0,6817:1:	1,0183	
Stanndimethylformiat,	$Sn(CH_3)_2(CHO_2)_2$	rhomb.	0,7287:1:	0,4784	
Calciumformiat,	$Ca(CHO_2)_2$	„	0,7599:1:	0,4671	
Baryumformiat,	$Ba(CHO_2)_2$	„	0,7650:1: $2\times$	0,4319	
Bleiformiat,	$Pb(CHO_2)_2$	„	0,7417:1: $2\times$	0,4219	
Stanndimethylsulfat,	$Sn(CH_3)_2SO_4$	monokl.	1,3210:1:	1,6518	$\beta = 96^0\ 6'$
			c *b*	*a*	
Baryumsulfat,	$BaSO_4$	rhomb.	1,3127:1:$^1/_2\times$	1,6352	
			c *b*	*a*	
Bleisulfat,	$PbSO_4$	„	1,2915:1:$^1/_2\times$	1,5720	
			a $a\sqrt{3}$	*c*	
Stanntriäthylsulfat,	$[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$	hexag.	0,5773:1:	0,7307	
Kaliumsulfat,	K_2SO_4	rhomb.	0,5727:1:	0,7464	
Thalliumsulfat,	Tl_2SO_4	„	0,5524:1:	0,7365	
Stanntrimethylsulfat,	$[Sn(CH_3)_3]_2SO_4$	rhomb.	$2\times$0,4432:1:	0,8499	
Silbersulfat,	Ag_2SO_4	„	0,4614:1:	0,8077	
Natriumsulfat,	Na_2SO_4	„	0,4734:1:	0,8005	

---

1. Metadinitrobenzol,
   $C_6H_4\underset{1}{NO_2}.\underset{3}{NO_2}$ . . rhombisch 0,2855 : 1 : 0,5302 [1])
2. Metabromnitrobenzol,
   $C_6H_4\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Br}$ . . . rhombisch 0,4957 : 1 : 0,5549 [2])
3. Metachlornitrobenzol,
   $C_6H_4.\underset{1}{NO_2}.\underset{3}{Cl}$ . . rhombisch 0,4975 : 1 : 0,5608 [2])
4. Nitrometadibrombenzol,
   $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$ . . monoklin 0,2839 (*c*) : 1 : 0,5795 (*a*) $\beta = 123^0\ 48'$ [2])
5. Nitrometabromnitrobenzol,
   $C_6H_3\underset{6}{NO_2}\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Br}$. monoklin 0,6880 : 1 : 0,5470 $\beta = 93^0\ 51'$ [2])
6. Nitrometadijodbenzol,
   $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{J}.\underset{5}{J}$ . . . monoklin ? : 1 : 0,5613 $\beta = 126^0\ 12'$ [3])
7. Chlorbromnitrobenzol,
   $C_6H_3.\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Cl}.\underset{5}{Br}$. monoklin 1,1546 : 1 : 1,3442 $\beta = 114^0\ 16'$ [4])
8. Nitrodimethylpyrocatechin,
   $C_6H_3.NO_2(OCH_3)_2$ rhombisch 1,1768 : 1 : 0,5475 [3])

---

*) Vid.-Selsk. Forh. Christiania 1879, Nr. 6 u. Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 286.

Nr.	Substanz	System	Axenverhältnis	Winkel
9.	Nitroparadichlorbenzol, $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Cl}$ . . .	triklin	0,8763 : 1 : ?	$\alpha = 73^0\ 1'$ $\beta = 112^0\ 58'$ $\gamma = 109^0\ 52'$ [2])
10.	Paradichlorbenzol, $C_6H_4\underset{1}{Cl}\,.\,\underset{4}{Cl}$	monoklin	2,5193 : 1 : 1,3920	$\beta = 112^0\ 30'$ [5])
11.	Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$ . .	α-rhomb.	0,8086 : 1 : 0,7128 [2]) [5])	
	" " . .	β-rhomb.	0,8346 : 1 : 0,3866 [2]) [5])	
12.	Paradijodbenzol, $C_6H_4\underset{1}{J}\,.\,\underset{4}{J}$	rhombisch	0,4342 : 1 : 0,3653 [4])	
13.	Nitrotribrombenzol, $C_6H_2\underset{1}{NO_2}\underset{3.4.5}{Br_3}$ . . .	triklin	1,0055 : 1 : 0,4823	$\alpha = 98^0\ 31'$ $\beta = 95^0\ 4'$ $\gamma = 113^0\ 33'$ [6])
14.	Nitrotrijodbenzol, $C_6H_2\underset{1}{NO_2}\underset{3.4.5}{J_3}$	monoklin	1,1081 : 1 : 1,1389	$\beta = 118^0\ 42{,}5'$ [4])
15.	Nitrodijodbenzol, $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{2.4}{J_2}$	rhombisch	0,6473 : 1 : 0,4582 [6])	
16.	Dinitrojodbenzol, $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{J}$ . .	triklin	1,6346 : 1 : 0,9397	$\alpha = 88^0\ 3{,}5'$ $\beta = 109^0\ 31{,}5'$ $\gamma = 92^0\ 29'$ [6])
17.	Nitrotribrombenzol, $C_6H_2\underset{1}{NO_2}\underset{2.4.6}{Br_3}$ . . .	monoklin	0,6518 : 1 : 0,3695	$\beta = 99^0\ 46'$ [7])
18.	Dinitrotribrombenzol, $C_6H\underset{1.2.4}{Br_3}\underset{5}{NO_2}\,.\,\underset{6}{NO_2}$ (?)	triklin	0,4556 : 1 : 0,4572	$\alpha = 90^0\ 7{,}5'$ $\beta = 112^0\ 22'$ $\gamma = 94^0\ 56{,}5'$ [7])
19.	Nitrojodbenzol, $C_6H_4NO_2\,.\,J$	monoklin	2,2961 : 1 : 1,1297	$\beta = 104^0\ 38'$ [7])
20.	β-Dinitroparadichlorbenzol, $C_6H_2\underset{1.4}{Cl_2}\underset{2}{NO_2}\,.\,\underset{3}{NO_2}$.	monoklin	2,1673 : 1 : 1,0129	$\beta = 116^0\ 20'$ [8])
21.	α-Dinitroparadichlorbenzol, $C_6H_2\underset{1.4}{Cl_2}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$.	monoklin	0,5047 : 1 : 0,3874	$\beta = 105^0\ 28'$ [8])

[1]) Bodewig, Pogg. Ann. 1876, **158**, 241. — [2]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 587. — [3]) Sansoni, ibid. 1890, **18**, 105. — [4]) Sansoni, Giorn. di miner. 1890, **1**, 37 bis 44. — [5]) Des Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1868 [4], **15**, 255 und 232 ff. — [6]) La Valle, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 388. — [7]) Panebianco, ibid. 1880, **4**, 392. — [8]) Bodewig, ibid. 1879, **3**, 397. Vergl. Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 15 und 22.

Zu dem Vorstehenden folgende Bemerkungen: 1 und 2 (bezw. 3, da es mit letzterem isomorph) haben nahezu gleiches $b:c$; ebenso 5, welches indessen durch Hinzutreten eines NO_2 eine unvollkommenere Symmetrie annimmt. Bei 2 und 4 ist $(110).(1\bar{1}0) = 52^0\,44'$ bezw. $51^0\,26'$. Mit 4 lässt sich 9 nicht vergleichen, wegen der verschiedenen Stellung der Haloïdatome, wohl aber mit 3, welches ebenso gut der Stellung (2.4) entspricht; man hat bei 9 $(1\bar{1}0).(010) = 58^0\,42'$ und bei 3 $(011).(0\bar{1}1) = 58^0\,32'$. Für den Vergleich von 9 und 10 haben wir ausser dem Winkel β noch

bei 9: $1\bar{1}0.0\bar{1}0 = 58^0\ 42'$ $010.100 = 75^0\ 9'$, im Mittel $66^0\ 50{,}5'$; $1\bar{1}0.100 = 46^0\ 8'$
„ 10: $1\bar{1}0.100$ bezw. 110.100 $= 66^0\ 45'$; $1\bar{1}0.110 = 46^0\ 30'$

Auch der Vergleich von 20 bezw. 21 mit 9 ergiebt einige Analogieen:

bei 20: $001.100 = 63^0\ 38'$
„ 21: $010.110 = 64^0\ 4'$; $\beta = 74^0\ 32'$ ($= 180^0 - 105^0\ 28'$)
„ 9: $001.1\bar{1}0 = 64^0\ 56'$; $\alpha = 73^0\ 1'$ (oder $001.010 = 79^0\ 22{,}5'$)

Mit 9 lassen sich ferner vergleichen die beiden Modificationen von 11. Uebrigens mangelt es überhaupt nicht an Aehnlichkeiten zwischen den einzelnen Gliedern der Tabelle, welche bei genauerem Betrachten mehr oder weniger deutlich hervortreten.

	Substanz	System	Axenverhältniss	
1.	Nitrochlorphenol, $C_6H_3OH.NO_2Cl$ (1 2 4)	rhomb.	$2{,}8551:1:1{,}5370 = 1:0{,}350:0{,}538$ [1]	
2.	Nitrobromphenol, $C_6H_3OHNO_2Br$ (1 2 4)	monokl.	$2{,}9410:1:1{,}6249 = 1:0{,}340:0{,}552$	$\beta = 115^0\ 58'$ [2]
3.	Nitrodibromphenol, $C_6H_2OHNO_2Br_2$ (1 2 4.6)	monokl.	$0{,}5151:1:0{,}5912 = 1:1{,}941:1{,}148$	$\beta = 114^0\ 37'$ [2]
4.	Nitrobromjodphenol, $C_6H_2OH.NO_2BrJ$ (1 2 4 6)	monokl.	$0{,}5198:1:0{,}5871 = 1:1{,}924:1{,}129$	$\beta = 114^0\ 28'$ [2]
5.	Dinitrobromphenol, $C_6H_2OH.NO_2BrNO_2$ (1 2 4 6)	monokl.	$2{,}7947:1:1{,}7783 = 1:0{,}357:0{,}636$	$\beta = 112^0\ 7'$ [2]
6.	Dinitrochlorphenol, $C_6H_2.OHNO_2ClNO_2$(?) (1 2 4 6)	monokl.	$2{,}4534:1:1{,}7170 = 1:0{,}409:0{,}699$	$\beta = 112^0\ 50'$ [3]

[1]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 395. — [2]) Arzruni, ibid. 1877, 1, 436. — [3]) Hessenberg, Ann. Chem. Pharm. 1871, 157, 157.

	Substanz	System	Axenverhältniss		
1.	Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$ (1.3.5)	rhomb.	$0{,}9540:1:0{,}7330$,	$a:c = 1{,}30$ [1]	
2.	Trinitrobenzoësäure, $C_6H_2CO_2H(NO_2)_3$ (6 1.3.5)	rhomb.	$0{,}8770:1:0{,}5715$,	$a:c = 1{,}53$ [2]	
3.	Trinitrotoluol, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ (6 1.3.5)	rhomb.	$0{,}7586:1:0{,}5970$,	$a:c = 1{,}27$ [1]	
4.	Pikramid, $C_6H_2NH_2(NO_2)_3$ (6 1.3.5)	monokl.	$0{,}8383:1:0{,}6623$,	$a:c = 1{,}26$	$\beta = 99^0\ 45'$ [1]
5.	γ-Trinitrotoluol, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$	rhomb.	$0{,}9373:1:0{,}6724$,	$a:c = 1{,}39$ [1]	
6.	Dinitranilin, $C_6H_3NH_2(NO_2)_2$ (6 1.3)	monokl.	$0{,}9931:1:0{,}6985$,	$a:c = 1{,}42$	$\beta = 94^0\ 58{,}5'$ [3]
7.	Trinitrophenol, $C_6H_2OH.(NO_2)_3$ (6 1.3.5)	rhomb.	$0{,}9740:1:0{,}9374$ [4]		
8.	m-Dinitrobenzol, $C_6H_4NO_2NO_2$ (1 3)	rhomb.	$0{,}5302:1:0{,}2855$ [5] $0{,}9430:1:0{,}5384$ [1]		

9.	Metanitrobenzoësäure,			
	$C_6H_4NO_2.CO_2H$ (1, 3)	α-monokl.	0,8344:1:1,5012	β = 96° 31′ [6]
		β-monokl.	0,7647:1:0,3500	β = 93° 36′ [6]
		γ-monokl.	0,9656:1:1,2327	β = 91° 11′ [6] [7] [8]
10.	Metanitrobenzoësaures Aethyl,			
	$C_6H_4NO_2CO_2C_2H_5$	monokl.	0,9215:1:0,6842	β = 97° 59′ [6]
11.	Dinitrobenzoësäure,			
	$C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$.	monokl.	1,1191:1:1,1294	β = 96° 23′ [9]
12.	p-Dinitrobenzol,			
	$C_6H_4NO_2.NO_2$ . .	monokl.	2,0383:1:1,0432	β = 92° 18′ [5]
13.	p-Nitrotoluol,			
	$C_6H_4.CH_3.NO_2$, (4, 1) .	rhomb.	0,9111:1:1,0971 [10]	
14.	o-Dinitrotoluol,			
	$C_6H_3(NO_2)_2CH_3$ (1.2, 4) .	monokl.	0,8592:1:0,5407	β = 94° 48′ [10]
15.	o-Dinitrobenzol,			
	$C_6H_4NO_2NO_2$ (1, 2) . .	monokl.	0,5689:1:0,5734	β = 95° 43′ [6]
16.	Benzoësäure,			
	$C_6H_5.CO_2H$ . . .	monokl.	1,0511:1:4,2081	β = 97° 5′ [6]
17.	Benzoësäure-Anhydrid,			
	$(C_6H_5)_2(CO)_2O$ . .	rhomb.	0,8770:1:0,8832 [6]	
18.	α-Nitrochlorbenzoësäure,			
	$C_6H_3.CO_2H.Cl.NO_2$ (1, 2, 5)	monokl.	5,2588:1:2,2955	β = 98° 19′ [11]

[1]) Friedländer, Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 168 ff. — [2]) Friedländer, ibid. 1877, 1, 623. — [3]) Schabus, Best. d. Krystallgest. Wien 1855, 169. — [4]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1828, 13, 375. — [5]) Bodewig, ibid. 1876, 158, 239 bis 241. Das zweite Axenverhältniss von Nr. 8 ist $= b:2a:2c$ des ersten, wobei $2a = 1$ gesetzt ist. Es ergiebt sich, wenn den Gestalten {120} und {101} des Herrn Bodewig die Bedeutung {110} und {011} beigelegt wird. — [6]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 59 ff. — [7]) Bücking, ibid. 1877, 1, 391. — [8]) Haushofer, ibid. 1877, 1, 505. — [9]) Henniges, ibid. 1883, 7, 523. — [10]) Bodewig, ibid. 1879, 3, 388. — [11]) Derselbe, ibid. 1881, 5, 563. Vergl. Negri, Riv. di miner. 1891, 9.

Abgesehen von der Aehnlichkeit in dem Axenverhältniss $a:c$ bei den ersten sechs Gliedern, ist noch manche andere Beziehung bemerkenswerth. Vor allen Dingen die Herrn P. Friedländer auf Grund krystallographischer Vergleiche in geistreicher Weise gelungene Feststellung der Constitution des Trinitrobenzols. Da für letztere nur drei Möglichkeiten bestehen, d. h. die Stellungen der NO_2-Gruppen entweder als (1.2.3) oder (1.3.4) oder endlich (1.3.5) denkbar sind, und sich in allen drei Fällen eine Gestaltähnlichkeit mit der Metaverbindung $C_6H_4(NO_2)_2$ voraussehen liess, so war durch die Bestätigung dieser Analogie noch nichts gewonnen. Erfahrungsgemäss ist aber die morphotrope Wirkung einer NO_2-Gruppe eine äusserst schwache und man müsste, falls für die Constitution des Trinitrobenzols eine der beiden ersten Möglichkeiten zutreffend wäre, auch eine Aehnlichkeit dessen Krystallform mit derjenigen des Ortho- bezw. Paradinitrobenzols erwarten. Eine solche Aehnlichkeit besteht indessen nicht und dem fraglichen Trinitrobenzol kommt daher aller Wahrscheinlichkeit nach die symmetrische Stellung der NO_2-Gruppen, d. h. (1.3.5) zu. Diese Wahrscheinlichkeit wird noch erhöht durch die Analogieen, welche zwischen Trinitrobenzol und Trinitrophenol, dann zwischen ersterem und Trinitrotoluol besteht

Ausserdem sind 2 und 3 in ihrem Axenverhältniss $b : c$ ähnlich, so dass 3 zwischen 1 und 2, die sonst unter sich kaum mehr Aehnlichkeiten aufweisen, eine vermittelnde Stellung einnimmt. Weitere Analogieen stellen sich heraus beim Vergleich von 4 und 6, deren Winkel $\bar{1}11 . \bar{1}\bar{1}1$ 58° 32′ bezw. 59° 4′ beträgt, von 8, 9 und 10, von 12 und 13, von 14 und 15 u. s. w.*).

		Formel	System	$a : b : c$	β
1.	Chinon,	$C_6H_4O_2$ (1, 4)	monoklin	1,0325 : 1 : 1,7100	$\beta = 101°$ [1])
2.	Monochlorchinon,	$C_6H_3ClO_2$ (2; 1, 4)	rhombisch	0,4699 : 1 : 1,7064 [2])	
3.	α-Dichlorchinon (p),	$C_6H_2Cl_2O_2$ (2, 5; 1, 4)	monoklin	1,0920 : 1 : 1,8354	$\beta = 90° 49'$ [3])
4.	Chlorbromchinon,	$C_6H_2ClBrO_2$ (2; 5; 1, 4)	monoklin	1,1116 : 1 : 1,8430	$\beta = 92° 56'$ [3])
5.	m-Dichlor-m-dibromchinon,	$C_6Cl_2Br_2O_2$ (2, 6; 3, 5; 1, 4)	monoklin	1,445 : 1 : 3,029	$\beta = 105° 29'$ [4])
6.	p-Dichlor-p-dibromchinon,	$C_6Cl_2Br_2O_2$ (2, 5; 3, 6; 1, 4)	monoklin	1,446 : 1 : 2,850	$\beta = 102° 30'$ [5])
7.	Trichlorbromchinon,	$C_6Cl_3BrO_2$ (1, 4)	monoklin	1,4785 : 1 : 2,954	$\beta = 105° 19'$ [3])
8.	Tetrachlorchinon,	$C_6Cl_4O_2$ (1, 4)	monoklin	1,5179 : 1 : 3,0016	$\beta = 106° 4'$ [3])
9.	Hydrochinon,	$C_6H_4(OH)_2$ (1, 4)	monoklin	1,558 : 1 : 2,605	$\beta = 107°$ [6])
10.	Monochlorhydrochinon,	$C_6H_3Cl(OH)_2$ (2; 1, 4)	monoklin	2,7675 : 1 : 2,3092	$\beta = 117° 57'$ [3])
11.	α-Diacetyldichlorhydrochinon,	$C_6H_2Cl_2(O . COCH_3)_2$ (1, 4)	monoklin	2,8808 : 1 : 1,1304	$\beta = 117° 20'$ [3])
12.	Tetrachlorhydrochinon,	$C_6Cl_4(OH)_2$	monoklin	3,0090 : 1 : 2,5840	$\beta = 113° 26'$ [3])
13.	Trichlorbromhydrochinon,	$C_6Cl_3Br . (OH)_2$	monoklin	2,9152 : 1 : 2,6709	$\beta = 102° 20'$ [3])

---

*) Herr Fock verwechselt in seiner „Einleitung in die chemische Krystallographie Leipzig 1888“ auf S. 116 die Constanten der beiden Dinitrobenzole (1, 3) und (1, 4) und stellt die Behauptung auf, die Verbindung (1, 3) — gemeint ist (1, 4) — sei „eigentlich rhombisch mit einer Axenschiefe von 87° 42′“ (!). Auf S. 117 ist er dann bestrebt, die (thatsächlich nicht bestehende) Aehnlichkeit des Trinitrobenzols mit der vermeintlichen Metaverbindung zu zeigen, zu welchem Zwecke er „letztere als rhombisch betrachtet und das Prisma mit halber Klinoaxe zum primären wählt“. Hierbei übersieht er, dass er nur deswegen zum richtigen Resultate gelangt, weil er mit den Constanten der wirklichen Metaverbindung operirt, welche aber, da sie thatsächlich rhombisch ist, weder eine „Klinoaxe“ besitzt, noch als rhombisch „betrachtet“ zu werden braucht. — Es wäre sehr zu wünschen, dass an Büchern, welche Studirenden in die Hand gegeben werden sollen, nicht mit solcher Hast gearbeitet werde und überhaupt nicht dem Leser überlassen bliebe, die Confusion zu entwirren, in welche sich der Autor verwickelt. Auf S. 115 sind übrigens die Constanten des Dinitrobenzols (1, 3) richtig wiedergegeben, dafür ist aber in der Anmerkung auf S. 64 verwiesen, wo nichts darauf Bezügliches steht.

14. m-Dichlor-m-dibromhydrochinon, $C_6\underset{2,6}{Cl_2}\underset{3,5}{Br_2}\underset{1,4}{(OH)_2}$
monoklin 2,971 : 1 : 2,723 $\beta = 102^\circ 38'$[4])

15. p-Dichlor-p-dibromhydrochinon, $C_6Cl_2Br_2(OH)_2$
monoklin 2,9760 : 1 : 2,7813 $\beta = 102^\circ 36'$[5])

[1]) Hintze, in Groth, Phys. Kryst. 1876, 407. — [2]) Grünling, Zeitschr. f. Kryst. 1883, 7, 581. — [3]) Fock, ibid. 1881, 7, 39 ff. — [4]) Grünling, Ber. chem. Ges. 1883, 16, 1447. — [5]) Liweh, Zeitschr. f. Kryst. 1886, 11, 246. — [6]) O. Lehmann, ibid. 1877, 1, 44.

Zunächst trifft hier die von Herrn Groth aufgestellte Regel bezüglich der morphotropen, die Symmetrie verringernden und bei weiterer Substitution wieder steigernden Einwirkung des Chlors nicht zu. Bemerkenswerth ist ferner die Aehnlichkeit bei den Gliedern nicht nur innerhalb der Chinon- bezw. der Hydrochinon-Reihe, sondern auch unter sich; ganz auffallend erscheint aber die bis zur Identität reichende Aehnlichkeit der Meta- und Para-Verbindungen 5 und 6, bezw. 14 und 15, so dass der Gedanke nahegelegt wird, es könne der Chemiker oder der Krystallograph in beiden Fällen dieselben Körper in Händen gehabt haben. So nahe Beziehungen bei Isomeren sind bisher wohl nicht beobachtet worden und stünden vereinzelt da.

---

1. α-Azoxytoluol, $(C_6H_4 . CH_3 . N)_2O$
monoklin 1,4971 : 1 : 1,0196 $\beta = 104^\circ 30$

2. Monobromazoxytoluol, $\left.\begin{matrix} CH_3 . C_6H_3BrN \\ CH_3 . C_6H_4 \quad N \end{matrix}\right\} O$
monoklin 1,5194 : 1 : 1,01 $\beta = 104^\circ 31{,}5'$

3. Nitro-p-Azotoluol, $C_{14}H_{13}NO_2N_2$
triklin $\alpha = 118^\circ 45{,}5'$, $\beta = 116^\circ\ 1'$, $\gamma = 55^\circ\ 7{,}5'$

4. Trinitro-p-Azotoluol, $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2$
triklin $\alpha = 113^\circ 46{,}5'$, $\beta = 115^\circ\ 3{,}5'$, $\gamma = 72^\circ 29{,}5'$

5. Tetranitro-p-Azotoluol, $C_{14}H_{10}(NO_2)_4N_2$
triklin $\alpha = 115^\circ 28'$, $\beta = 114^\circ 53'$, $\gamma = 71^\circ 46'$

v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 215 ff.

---

1. Diphenyl, $(C_6H_5)_2$
monoklin 1,45 : 1 : 1,37 $\beta = 95^\circ 54'$[1])

2. Diphenol, $(C_6H_4 . OH)_2$
$3c$
monoklin 1,8265 : 1 : 1,3293 $\beta = 91^\circ 17'$[2])

3. Diphensäure, $(C_6H_4 . CO_2H)_2$
monoklin 1,1392 : 1 : 1,1988 $\beta = 91^\circ 48'$[3])

4. p-Dibromdiphenyl, $(C_6H_4 . Br)_2$
$2c$
monoklin 1,1170 : 1 : 1,3928 $\beta = 97^\circ 34'$[4])

5. Diphensaures Methyl, $(C_6H_4 . CO_2CH_3)_2$
$2a$
monoklin 1,1028 : 1 : 1,2088 $\beta = 91^\circ 24{,}5'$[5])

6. α-Dinitrodiphens. Methyl, $(C_6H_3 . NO_2CO_2CH_3)_2$
$a/2$
monoklin 1,1211 : 1 : 1,8860 $\beta = 94^\circ 25'$[4])

7. β-Dinitrodiphens. Methyl, $(C_6H_3 . NO_2CO_2CH_3)_2$
$2a$
monoklin 1,2734 : 1 : 1,2117 $\beta = 90^\circ 27'$[6])

8. Benzenylisodiphenylamidin, $C_6H_5 . CN(C_6H_5)_2NH$
rhombisch 0,9410 : 1 : ? [3])

9. Benzodiphenylamid, $C_6H_5CN(C_6H_5)_2 . O$
rhombisch 0,9501 : 1 : 0,3243 [3])

10. Benzodiphenylthiamid, $C_6H_5CN(C_6H_5)_2S$
triklin 0,9270 : 1 : 0,7664 $\alpha = 93^0 29'$, $\beta = 100^0 55'$, $\gamma = 84^0 14'$ [3])

11. Isodinitrodiphenyl, $C_6H_4(C_6H_4NO_2)NO_2$
monoklin 1,0819 : 1 : 0,9060 $\beta = 92^0 30'$ [7])

12. Isoamidonitrodiphenyl, $C_6H_4(C_6H_4NH_2)NO_2$
monoklin 1,4198 : 1 : 1,1590 $\beta = 91^0 25'$ [7])

13. Isobromnitrodiphenyl, $C_6H_4(C_6H_4Br)NO_2$
monoklin 1,6410 : 1 : 0,6499 $\beta = 92^0 52'$ [7])

14. Orthonitrodiphenyl, $C_6H_4(C_6H_5)NO_2$
rhombisch 0,9241 : 1 : 0,6728 [7])

[1]) Calderon, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 240. — [2]) Fock, ibid. 1881, 5, 299. — [3]) Bodewig, ibid. 1879, 3, 413 und 404 bis 406. — [4]) Shadwell, ibid. 1881, 5, 300 bis 302. — [5]) Calderon, ibid. 1881, 5, 301. — [6]) Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 302. — [7]) Fock, ibid. 1883, 7, 36 ff. Vergl. Negri, Riv. di miner. 1891, 9.

---

1. Mesitylensäure, $C_6H_3 . (CH_3)_2 . CO_2H$
monokl. 1,1665:1:1,2003 $\beta = 116^0 43'$

2. Brommesitylensäure, $C_6C_2 . CH_3 . Br . CH_3 . CO_2H$
monokl. 1,1932:1:0,7599 $\beta = 108^0 57'$

3. Nitromesitylensäure, $C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . CH_3 . CO_2H$
monokl. 1,1777:1:0,8131 $\beta = 110^0 5'$

Calderon, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 235 ff. Correcturen bei Negri, Riv. di miner. 1891, 9, 37.

---

1. β-Bromzimmtsäure, $C_6H_5 . CHBr . CH . CO_2H$ rhomb. 0,7208 : 1 : 0,8112 [1])
2. β-Chlorzimmtsäure, $C_6H_5 . CHCl . CH . CO_2H$ „ 0,7217 : 1 : 0,8171 [2])

[1]) Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 383. — [2]) Ibid. 1883, 7, 280.

Der Verfasser macht auf den Umstand aufmerksam, dass der Eintritt von Cl an die Stelle von Br eine Vergrösserung der Axen *a* und *c* mit sich bringt, wie es auch bei $PbCl_2$ gegenüber $PbBr_2$ stattfindet.

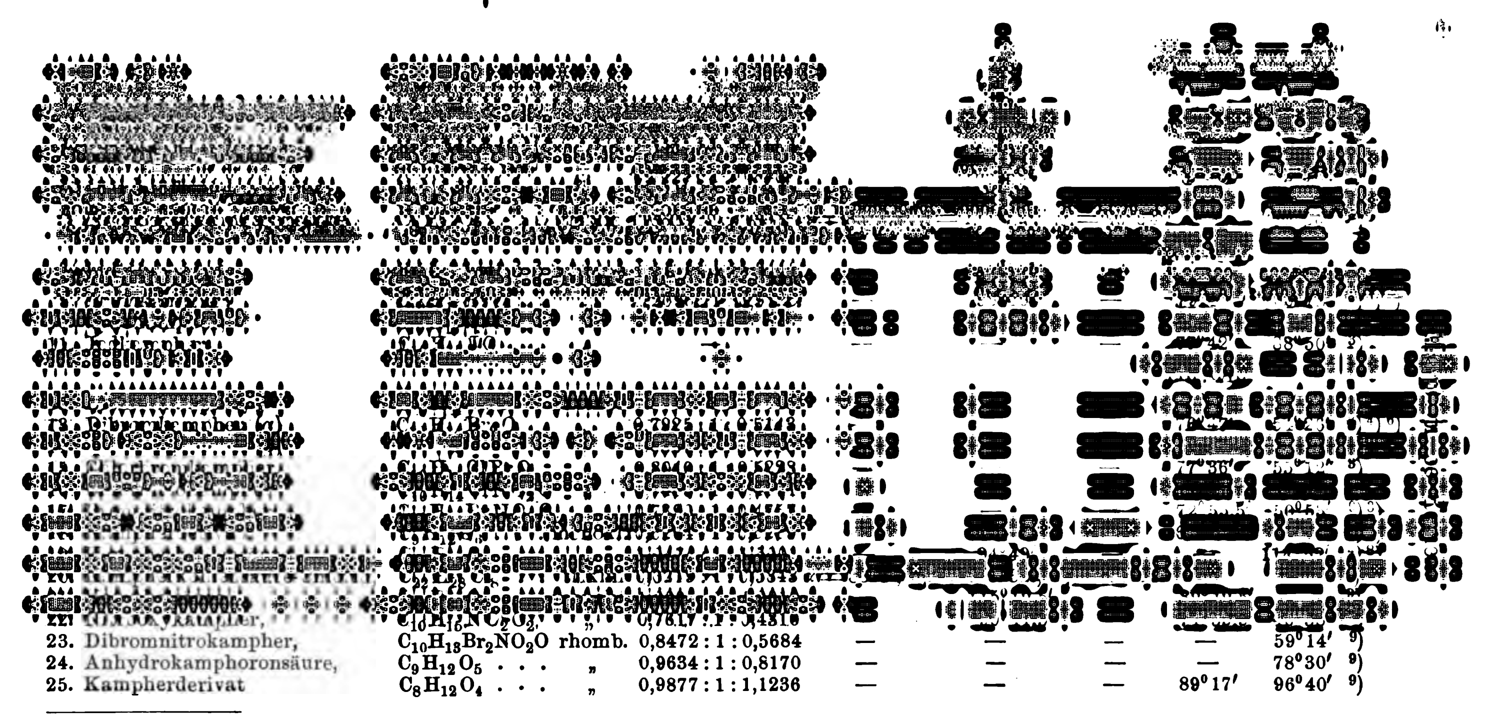
---

1. Orthoazotoluol, $(NC_6H_4CH_3)_2$ monoklin 2,2254 : 1 : 1,7077 $\beta = 101^0 4'$
2. Orthoamidoazotoluol, $CH_3 . C_6H_4N{=}N . C_6H_3NH_2CH_3$
monoklin 1,6898 : 1 : 1,5500 $\beta = 99^0 44'$

Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1883, 7, 43 ff.

Die Beziehungen beider Körper sind besser aus den Winkeln zu ersehen:

	$111.11\bar{1}$	111.001	$\bar{4}01.001$	$40\bar{1}.111$
1.	93° 6′	52° 45′	82° 14′	75° 42′
2.	92° 20′	56° 57′	84° 0′	68° 26′



[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
23. Dibromnitrokampher,	$C_{10}H_{13}Br_2NO_2O$	rhomb.	0,8472 : 1 : 0,5684	—	—	—	—	59° 14′	[9]
24. Anhydrokamphoronsäure,	$C_9H_{12}O_5$ . . .	„	0,9634 : 1 : 0,8170	—	—	—	—	78° 30′	[9]
25. Kampherderivat	$C_8H_{12}O_4$ . . .	„	0,9877 : 1 : 1,1236	—	—	—	89° 17′	96° 40′	[9]

[1]) Des Cloizeaux, Compt. rend. 1859, **48**, 1064. Vergl. Rammelsberg, Kryst. phys. Chem. 1882, **2**, 325. — [2]) v. Zepharovich, Sitzb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 1, 7 ff. — [3]) Cazeneuve u. Morel, Bull. soc. chim. 1885, **44**, 161. Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 266. — [4]) v. Zepharovich, Sitzb. Akad. Wien 1881, **83**, Abth. 1, 534. Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 85. — [5]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 571. — [6]) v. Zepharovich, Sitzb. Akad. Wien 1882, **85**, Abth. 1, 141. Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 588. — [7]) Derselbe, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 161. — [8]) Derselbe, ibid. 1879, **3**, 304. — [9]) Derselbe, Sitzb. Akad. Wien 1885, **91**, Abth. 1, 107. Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 587 und ibid. 1886, **11**, 42.

Von den Analogieen, die sich hierbei herausstellen, wäre zunächst die Isomorphie der Glieder 8 bis 11 mit je einem Haloïdatom und der Verbindungen 12, 13 und 15 bis 17, entstanden aus dem Kampher bei Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Haloïdatome bezw. ein Haloïdatom und die Gruppe NO_2, zu erwähnen. Unverkennbar sind auch die Beziehungen, in denen die beiden genannten Reihen zu einander stehen und die im Prismenwinkel ihren Ausdruck finden. Die beiden chemisch isomeren Verbindungen 13 und 14 haben ein nahezu gleiches Verhältniss der Axen $b:c$. Ebenso zeigen eine gewisse Annäherung zu einander die Körper 1 und 2 in ihren c-Axen. Das Derivat 18 und die Säure 24, in ihrer Zusammensetzung nur durch ein Sauerstoffatom unterschieden, besitzen beinahe dieselben Relationen in ihren a- und c-Axen, nämlich $a:a = 1:0{,}650$, $c:c = 1:0{,}647$. Aehnlich sind die Zonen der Verticalaxe bei 4, 5 und 18, indem 110.120 bezw. 19° 27′, 19° 28′ und 19° 20′ betragen. Ausserdem lassen Vergleiche zu: 2 und 19, 7 und 20, 4, 5, 18 und 20 (für letztere Reihe vergl. die auf S. 547 der unter 4. citirten Arbeit gegebene Winkeltabelle), 3 und 21, 21 und 25 u. s. w. — Die Ueberschrift $110.1\bar{1}0$ bezw. $110.\bar{1}10$ gilt für die Verbindungen 1 bis 7 und von 12 an abwärts, bezw. für 8 bis 11.

					β	a:c	111.111	$\bar{1}11.\bar{1}02$	$100.10\bar{1}$	010.122	100.122
1.	Dipententetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$ . .	rhomb.	0,5238 : 1 : 0,4495	—	—	76° 6′	.	.	.	.
							$110.1\bar{1}0$				
2.	Dipentendihydrojodid,	$C_{10}H_{16}.2HJ$ (β)	monoklin	1,0269 : 1 : 0,9262	130° 6′	.	76° 18′	.	.	.	.
3.	Sylvestrendihydrochlorid,	$C_{10}H_{16}.2HCl$.	„	2,0199 : 1 : 2,7641	103° 38′	0,730	.	63° 45′	.	.	.
4.	Sylvestrendihydrobromid,	$C_{10}H_{16}.2HBr$	„	1,8887 : 1 : 2,6937	106° 46′	0,701	.	63° 19,5′	.	.	.
5.	Sylvestrentetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$ . .	„	1,2166 : 1 : 1,6581	133° 51′	0,733	.	62° 16,5′	47° 6′	.	.
6.	Limonentetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$ . .	rhomb.	0,5084 : 1 : 0,4282	—	.	.	.	.	68° 30′	68° 50′
7.	Sesquiterpendihydrochlorid,	$C_{15}H_{24}.2HCl$.	„	0,6138 : 1 : 0,4143	—	.	.	.	.	68° 34′	72° 41′
8.	Terpinolentetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$ . .	monokl.	0,7968 : 1 : 0,9852	114° 37′	.	.	.	47° 57	.	.

Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 252 und 1888, **13**, 321.

1.	Santonsäure,	$C_{15}H_{20}O_4$ . .	rhomb.	2,1844 : 1 : 1,4404	$a/_2 : b$ = 1 : 0,9156
2.	Santonylchlorür,	$C_{15}H_{19}O_3Cl$.	„	1,0490 : 1 : 1,2101	$a : b$ = 1 : 0,9533
3.	Santonylbromür,	$C_{15}H_{19}O_3Br$.	triklin	1,0348 : 1 : 1,2009	= 1 : 0,9663 α = 77° 47,5′, β = 97° 1′, γ = 95° 26,5′
4.	Metasantonsäure,	$C_{15}H_{20}O_4$ . .	rhomb.	1,3033 : 1 : 1,2520	$a : c$ = 1 : 0,9606
5.	Metasantonylchlorür,	$C_{15}H_{19}O_3Cl$.	„	0,9330 : 1 : 0,8173	$b : a$ = 1 : 0,9330
6.	Santonsaurer Aethyläther,	$C_{15}H_{19}O_3OC_2H_5$	„	2,2145 : 1 : 1,4690	
7.	„ Methyläther,	$C_{15}H_{19}O_3OCH_3$	„	1,9961 : 1 : 1,8521	
8.	Metasantons. „	„	monokl.	0,7360 : 1 : 0,5695	β = 118° 0,5′
9.	Parasantonsäure,	$C_{15}H_{20}O_4$ . .	rhomb.	0,4273 : 1 : 0,4353	
10.	Parasantons. Aethyläther,	$C_{15}H_{19}O_3OC_2H_5$	„	0,6267 : 1 : 1,6995	
11.	„ Methyläther,	$C_{15}H_{19}O_3OCH_3$	„	0,6031 : 1 : 1,5481	

Struever, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 588 ff.

Die Reihe der Santoninderivate ist in mancher Hinsicht bemerkenswerth. Zunächst sind die beiden isomeren Säuren 1 und 4, sowie die isomeren Chlorüre 2 und 5 nicht nur unter sich, sondern gegenseitig und dem Bromür (3) morphotrop. Sehr nahe stehen einander namentlich das Chlorür 2 und das Bromür, wenn sie auch, sonstigen zahlreichen Erfahrungen widersprechend, nicht isomorphotrop sind, sondern verschiedenen Systemen angehören. Die Beziehungen zwischen den Säuren und den zugehörigen Aethern sind bald so nahe, dass man sie für isomorph erklären könnte (1 und 6), bald sehr verwischt (1 und 7, 4 und 8, 9 und 10 bezw. 11). Ebenso sind der Aethyl- und der Methyläther einer und derselben Säure bald einander sehr ähnlich (10 und 11), bald mit einander durchaus nicht vergleichbar (6 und 7).

Einen interessanten Beitrag zur Kenntniss der Beziehungen zwischen einigen Brom-Abkömmlingen des Anhydroecgonins lieferte Herr A. Eichengrün [1]), indem er in zwei Parallelreihen — einer von wasserfreien Verbindungen und einer zweiten, deren Glieder durchgängig je $3 H_2O$ aufweisen — krystallographische Verwandtschaften feststellte und dabei noch eine Periodicität in den Schmelzpunkten der Glieder jeder der beiden Reihen beobachtete:

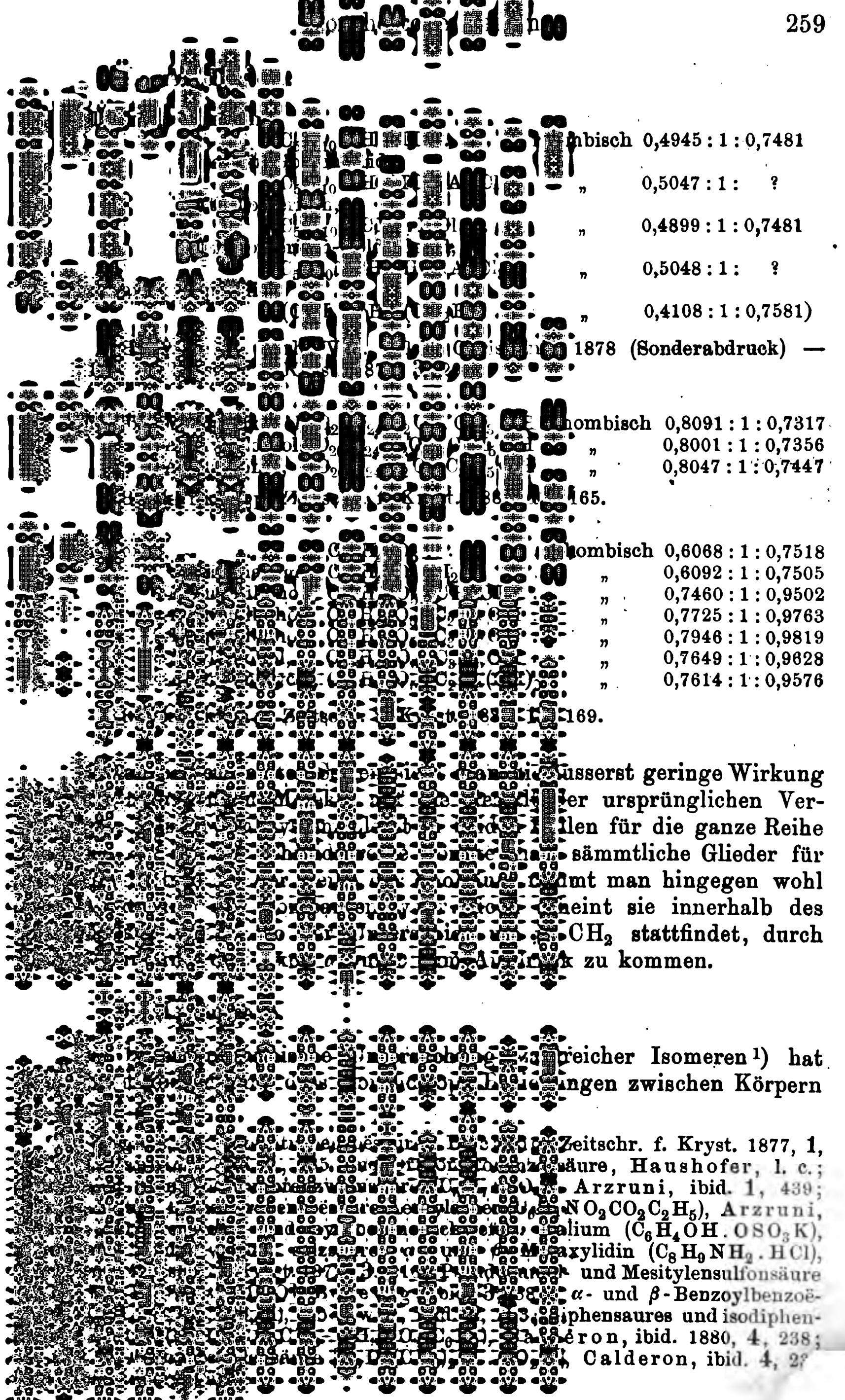
Tetragonale Reihe, mit $3 H_2O$:

	Axenverhältniss	$111 . 1\bar{1}1$	Schmelzpunkt	Differenz
$C_5H_7N . CH_3 . (CHBr)_2CO_2H . HCl$	—	—	169°	
„ „ „ HBr	1 : 2,2373	84° 48′	183°	14°
„ CH.CHBr.COO.HCl	1 : 2,2850	85° 2′	197°	14°
„ „ HBr	1 : 2,3620	85° 17′	211°	14°

Monokline Reihe, wasserfrei:

Axenverhältniss	β	$110 . \bar{1}10$	100 . 110	10 101	Schmelzpunkt	Differenz
$C_5H_7N . CH_3 . (CHBr)_2CO_2H . HCl$:						
1,6003 : 1 : 3,3924	90° 17′	—	—	—	174°	
$C_5H_7N . CH_3 . (CHBr)_2CO_2H . HBr$:						14°
1,8065 : 1 : 3,3204	90° 13′	57° 56′	61° 2′	28° 36′	188°	
$C_5H_7N . CH_3 . CH . CHBr . COO . HCl$:						14°
1,8250 : 1 : 3,4780	91° 3′	57° 28′	61° 16′	27° 54′	202°	
$C_5H_7N . CH_3 . CH . CHBr . COO . HBr$:						14°
1,8065 : 1 : 3,3650	90° 21′	57° 56′	61° 2′	28° 9′	216°	
$C_5H_7N . CH_3 . CHBr . CH_2 . CO_2H . HBr$:						
1,8229 : 1 : 3,3156	90° 18,5′	58° 30′	61° 15′	28° 52′	250°	

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1891, 19, 374.



bisch 0,4945 : 1 : 0,7481
„ 0,5047 : 1 : ?
„ 0,4899 : 1 : 0,7481
„ 0,5048 : 1 : ?
„ 0,4108 : 1 : 0,7581)

1878 (Sonderabdruck) —

ombisch 0,8091 : 1 : 0,7317
„ 0,8001 : 1 : 0,7356
„ 0,8047 : 1 : 0,7447

165.

ombisch 0,6068 : 1 : 0,7518
„ 0,6092 : 1 : 0,7505
„ 0,7460 : 1 : 0,9502
„ 0,7725 : 1 : 0,9763
„ 0,7946 : 1 : 0,9819
„ 0,7649 : 1 : 0,9628
„ 0,7614 : 1 : 0,9576

169.

äusserst geringe Wirkung
er ursprünglichen Ver-
llen für die ganze Reihe
sämmtliche Glieder für
mt man hingegen wohl
heint sie innerhalb des
CH_2 stattfindet, durch
k zu kommen.

reicher Isomeren[1]) hat
ngen zwischen Körpern

Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1,
säure, Haushofer, l. c.;
Arzruni, ibid. 1, 439;
$NO_2CO_2C_2H_5$), Arzruni,
alium ($C_6H_4OH . OSO_3K$),
xylidin ($C_8H_9NH_2 . HCl$),
und Mesitylensulfonsäure
α- und β-Benzoylbenzoë-
phensaures und isodiphen-
ron, ibid. 1880, 4, 238;
Calderon, ibid. 4, 2?

von gleicher procentischen Zusammensetzung, aber unterschiedlichem Bau der Molekel in den bei weitem meisten Fällen nicht bestehen. Einen der besten Beweise hierfür liefert die gliederreiche Reihe der Santoninderivate, welche mit grosser Sorgfalt von Herrn **Struever**[1]) studirt worden ist. Die von diesem Forscher gegebene Zusammenstellung lautet:

Isomere des Santonins $C_{15}H_{18}O_3$:

Substanz	System	Geometrische Constanten	Spaltbarkeit	Optisches Schema
Santonin	rhombisch	1,5228 : 1 : 2,4751	001	$\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
Parasantonid	„	0,8116 : 1 : 0,9633		$\mathfrak{b}\mathfrak{c}\underset{-}{\mathfrak{a}}$
Santonid	„	0,6524 : 1 : 1,0935	010	$\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
Metasantonin α	rhomb.-hem.	0,4883 : 1 : 1,4910	001	+
„ β	monoklin	0,8050 : 1 : 0,9470 $\beta = 113^0\ 36'$	001	
Isomere der Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$:				
Santonsäure	rhombisch	2,1844 : 1 : 1,4404	101	$\mathfrak{b}\mathfrak{c}\underset{-}{\mathfrak{a}}$
Metasantonsäure . . .	rhomb.-hem.	1,3033 : 1 : 1,2520	101	$\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
Parasantonsäure	rhombisch	0,4273 : 1 : 0,4353	100	$\mathfrak{b}\mathfrak{c}\underset{-}{\mathfrak{a}}$
Santoninsäure	„	1,6340 : 1 : 1,0446	010	$\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
Isomere des Santonylchlorürs $C_{15}H_{19}O_3Cl$:				
Santonylchlorür	rhombisch	1,0490 : 1 : 1,2009		$\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
Metasantonylchlorür . .	„	0,9330 : 1 : 0,8173		$\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
Isomere des Santonsäure-Methyläthers $C_{15}H_{19}O_3OCH_3$:				
Santons. Methyläther .	rhombisch	1,9961 : 1 : 1,8521		$\mathfrak{b}\mathfrak{c}\underset{-}{\mathfrak{a}}$
Metasantons. „ .	monoklin	0,7360 : 1 : 0,5695 $\beta = 118^0\ 0{,}5'$	$10\bar{1}$	
Parasantons. „ .	rhombisch	0,6031 : 1 : 1,5481	001	−
Isomere des Santonsäure-Aethyläthers $C_{15}H_{19}O_3OC_2H_5$:				
Santons. Aethyläther .	rhombisch	2,2145 : 1 : 1,4690		$\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
Parasantons. „ .	„	0,6267 : 1 : 1,6995		$\mathfrak{b}\mathfrak{c}\underset{-}{\mathfrak{a}}$

Wie man sieht, sind die Isomeren fast durchgängig nicht vergleichbar; höchstens besteht eine morphotrope Beziehung zwischen dem rhombischen Parasantonid und der monoklinen β-Modification des Meta-

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1878, 2, 588 ff.

santonins, sowie eine weitere Analogie zwischen den Chlorüren und zwischen der Santonsäure und der Metasantonsäure (vergl. S. 257).

Von sonstigen Fällen, in welchen Isomere in einer oder mehreren Zonen Aehnlichkeiten aufweisen, mögen folgende Beispiele angeführt werden:

1. Saures weinsaures Kalium,
   $HKC_4H_4O_6$ rhombisch $a:b:c = 0{,}7168:1:0{,}7373$ [1])
2. Saures traubens. Kalium,
   $HKC_4H_4O_6$ triklin $c:a:b = 0{,}7053:1:0{,}7252$ $\alpha = 88°36'$, $\beta = 102°22'$, $\gamma = 87°16'$ [2])
3. Saures traubens. Kalium,
   $HKC_4H_4O_6$ monoklin „ $= 1:0{,}6156:0{,}6455$ $\beta = 116°18'$ [1])
4. Saures weins. Ammonium,
   $HNH_4C_4H_4O_6$ rhombisch $a:b:c = 0{,}6946:1:0{,}7085$ [1])
5. Saures traubens. Ammonium,
   $HNH_4C_4H_4O_6$ triklin $c:a:b = 0{,}7231:1:0{,}7543$ $\alpha = 89°18'$, $\beta = 102°38'$, $\gamma = 87°12'$ [2])
6. Saures traubens. Ammonium,
   $HNH_4C_4H_4O_6$ monoklin „ $= 1:0{,}6156:0{,}6267$ $\beta = 114°33'$ [1])

[1]) A. Scacchi, Atti Accad. Napoli 1884 [2], **1** (Sonderabdruck) *). — [2]) G. Wyrouboff, Bull. soc. minér. de Fr. 1883, **6**, 311.

Dass die Salze 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 isomorph sind, fällt sofort auf; zugleich ergiebt sich aber auch eine unverkennbare grosse Aehnlichkeit zwischen den Isomeren 1 und 2, sowie 4 und 5, während die beiden letzteren heteromorphen Modificationen 3 und 6 abseits stehen.

---

1. Isohydrobenzoïn-Anhydrid,
   $(C_6H_5.CH)_2O$ . . monoklin $0{,}5255:1:1{,}4190$ $\beta = 98°52'$
2. Hydrobenzoïn-Anhydrid,
   $(C_6H_5.CH)_2O$ . . „ $0{,}4956:1:1{,}4819$ $\beta = 97°23'$

Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 387; Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 18.

1. Nitrometachlornitrobenzol,
   $C_6H_3.\underset{6}{NO_2}\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Cl}$ α-monoklin $1{,}8884:1:0{,}9813$ $\beta = 114°16'$
   β- „ $0{,}6249:1:0{,}5600$ $\beta = 91°27'$
2. Nitroorthochlornitrobenzol,
   $C_6H_3.\underset{1}{NO_2}.\underset{2}{NO_2}.\underset{3}{Cl}$ monoklin $1{,}7485:1:$? $\beta = 113°30'$

Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 384; Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 17.

1. α-Dibromkampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$ rhombisch $0{,}7925:1:0{,}5143$
2. β- „ „ „ $0{,}9527:1:0{,}5186$

v. Zepharovich, Sitzungsb. Akad. Wien 1882, **85**, Abth. 1, 141.

---

*) Herr Cathrein, welcher die Arbeit des Herrn Scacchi referirte (Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 405), erwähnt mit keinem Wort, dass beim Neapolitaner Forscher *a*, *b*, *c* sich beziehen auf die Verticale, Klinodiagonale und Symmetrieaxe, also unseren *c*, *a*, *b* entsprechen und dass derselbe auch in den Symbolen die gleiche Reihenfolge der Indices gebraucht.

				$110.\bar{1}11$	010.111	
1. Limonentetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$	rhombisch	0,5084 : 1 : 0,4282	52° 15′	71° 52′	
2. Dipententetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$	„	0,5238 : 1 : 0,4495	51° 57′	71° 10′	
3. Terpinolentetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$	monoklin	0,7968 : 1 : 0,9852	53° 49′	—	$\beta = 114° 37'$

Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 252.

---

1. α-Amarylen, $C_{30}H_{48}$	rhombisch	0,6673 : 1 : 0,4049	$a : c = 1,648$
2. β- „	„	0,9166 : 1 : 0,5403	„ $= 1,693$

Bäckström, Zeitschr. f. Kryst. 1888, 14, 545.

				β	$101.10\bar{1}$	$\{110.1\bar{1}0$ $140.1\bar{4}0$	$110.1\bar{1}0$
1. Paradinitrobenzol,	$C_6H_4\underset{1}{N}O_2\underset{4}{N}O_2$	monoklin	2,0383 : 1 : 1,0432	92° 18′	54° 48′	127° 42′	—
2. Orthodinitrobenzol,	$C_6H_4\underset{1}{N}O_2\underset{2}{N}O_2$	monoklin	0,6112 : 1 : 0,5735	112° 7′	—	—	59° 2′
3. Metadinitrobenzol,	$C_6H_4\underset{1}{N}O_2\underset{3}{N}O_2$	rhomb.	0,5302 : 1 : 0,2855	—	56° 36′	129° 32′	55° 52′

Bodewig, Pogg. Ann. 1876, 158, 239.

---

1. Nitroterpen, $C_{10}H_{15}NO$	monoklin	1,4130 : 1 : 0,9137	$\beta = 109° 42,5'$
2. „ „	„	0,8678 : 1 : 0,9080	$\beta = 100° 59'$

Maskelyne, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 642 (Referat).

Herr Groth bemerkt in seinem Referat: „Wenn auch derartige Beziehungen zwischen isomeren Verbindungen nicht ausgeschlossen sind, so sprechen dieselben doch im vorliegenden Falle dafür, dass die beiden Nitroterpene im Verhältniss der physikalischen Isomerie zu einander stehen.“ Nach den vorstehend angeführten, wenn auch nicht zahlreichen Fällen von krystallographischen Analogieen bei chemisch isomeren ist obige Bemerkung kaum zutreffend.

		001.110	$001.1\bar{1}0$
o-Toluidin-m-Sulfosäure, $C_6H_3.\underset{1}{CH_3}.\underset{2}{NH_2}.\underset{5}{SO_3H}$			
triklin	0,8890 : 1 : 0,6422 $\alpha = 90°$, $\beta = 95° 40'$, $\gamma = 90°$	85° 55,5′	85° 45,5′
p-Toluidin-o-Sulfosäure, $C_6H_3.\underset{1}{CH_3}.\underset{4}{NH_2}.\underset{2}{SO_3H}$			
monoklin	1,24 : 1 : 2,22 $\beta = 96° 59'$,	85° 37′	

v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 219.

---

4. Metallorganische Verbindungen.

Aus dieser Klasse von Verbindungen, in welchen entweder Wasserstoff durch ein Metall oder ein Metall durch ein anderes ersetzt ist, liegen nur wenige bekannte und verwerthbare Fälle vor. Als Beispiel mögen dienen:

[illegible] 61 : 1 : 2,2488 $\beta = 102^\circ 27'$
[illegible] 02 : 1 : 0,3399
[illegible] 1882, [illegible]

[illegible] 03 : 1 : 0,5280
[illegible] 44 : 1 : 0,6508

[illegible] 06 : 1 : 0,9487
[illegible] 40 : 1 : 0,8860 $\beta = 94^\circ 22'$

[illegible] 3, 210; Friedländer,
[illegible]

[illegible] hen Verbindungen (d. h.
[illegible] Zusammensetzung nur
[illegible] isomorphotropen (iso-
[illegible] in denen etwa Ca, Sr,
[illegible] ippe einander vertreten.

[illegible] pers krystallographische
[illegible] vorgehoben worden. Es
[illegible] ls polysymmetrisch be-
[illegible] morphotrope Beziehung
[illegible] olymorphen Körper ent-
[illegible] r veränderter Lagerung
[illegible] tutionsproducte zu ein-
[illegible] n möge nur noch einer

[illegible] : 1 : 1,5302 $\beta = 94^\circ 44'$
[illegible] : 1 : 1,3965 $\beta = 94^\circ 20{,}5'$

[illegible] ung des gegenwärtigen
[illegible] hotropie bei organischen
[illegible] so viele, vielleicht zu

[illegible] enseitiger Beziehung der
[illegible] Herr Eilh. Wiedemann
[illegible] ikel Isomorphie) und Herr
[illegible] isch - chemische Tabellen“,
[illegible] in, recht flüchtige Arbeiten
[illegible] betreffenden Fragen unter-
[illegible] en. Der erste der beiden
[illegible] (!) S. 400; giebt die Con-
[illegible] ., die Axenschiefen mono-
[illegible] len das Naphtalin und die
[illegible] abweichenden Winkel der
[illegible] derung des Systems durch
[illegible] ochen, als Beispiel

viele angeführt worden sind, so möge daran erinnert werden, dass stets eine Weitläufigkeit in der Darstellung eintritt, wo es an einer Präcision in den Thatsachen und den aus denselben abzuleitenden Begriffen mangelt. Und mag man auch der Morphotropie für die weitere Erkenntniss der Gesetze des Zusammenhanges zwischen den chemischen und den physikalischen Eigenschaften krystallisirter Körper eine noch so hohe Bedeutung beimessen oder umgekehrt ihr eine Rolle in der Zukunft absprechen — Eines dürfte allerseits ohne Widerspruch anerkannt werden: dass gegenwärtig durch den Wust des Materiales nicht einmal ein Anzeichen eines klaren und abgerundeten Bildes durchschimmert. In ihrem gegenwärtigen Stadium ist die Morphotropie nicht einmal einer Reihe von Gleichungen vergleichbar, deren Zahl geringer ist, als die der in ihnen enthaltenen Unbekannten[1]).

Unorganische Verbindungen.

Die in dieser Klasse von Körpern bestehenden Beziehungen könnte man wohl zurückführen auf Vergleiche zwischen Verbindungen, welche bei sonstiger Gleichheit sich durch das Metall oder das Säureradical von gleicher Werthigkeit unterscheiden; zwischen neutralen, sauren und basischen Salzen derselben Säure oder isomorpher Säuren; zwischen Salzen eines und desselben (oder eines ihm isomorphen) Metalles mit verschiedenen Säuren desselben Säurebildners; zwischen Salzen, bei denen bis auf den Wassergehalt sonst Alles identisch (oder isomorph) ist u. s. w. Es lässt sich indessen eine scharfe Trennung in solche Abtheilungen schwer durchführen, da die einzelnen Kategorieen in einander übergreifen. Eine strenge Sonderung würde manche Wiederholung veranlassen, welche zu Weitläufigkeiten führen würde, ohne die Uebersichtlichkeit zu erhöhen. Es ist daher vorgezogen worden, bei den nachstehenden Beispielen nicht an einer steifen Rubricirung festzuhalten, sondern die einzelnen Fälle auf ihre Bedeutung hin mit kurzen Worten zu erläutern.

---

aber nur solche Verbindungen aufgenommen, die sämmtlich einem und demselben Krystallsystem angehören (S. 403); auch für das Sinken und Steigen der Symmetrie beim Eintritt weiterer Haloïdatome gewähren die gewählten Beispiele durchaus keinen Beweis (S. 403); auf S. 404 sind die Sätze Zeile 14 bis 17 und 18 bis 21 vertauscht und rufen den Eindruck einer unzusammenhängenden und confusen Darstellung hervor. Es sind dies nur einige Beispiele unter vielen, die aus dem reichlich mit Fehlern behafteten Artikel angeführt werden könnten. Bei Herrn Fock begegnet man auch recht zahlreichen und unangenehmen Fehlern, welche es jedenfalls verbieten, die Schrift zu dem von dem Verfasser im Auge gehabten Zwecke, „das gesammte vorliegende Beobachtungsmaterial dem Hörer geordnet an die Hand geben zu können", zu empfehlen. — [1]) Da im Obigen eine erschöpfende Zusammenstellung aller bisherigen Erfahrungen hinsichtlich der Morphotropie nicht erstrebt worden ist, so muss für die fernere Litteratur auf die Originalarbeiten verwiesen werden, von denen die meisten in der von Herrn Groth herausgegebenen Zeitschr. f. Kryst. 1877 bis 1892, Bd. 1 bis 20 erschienen. Ueber anderwärts veröffentlichte Arbeiten findet man ebenda, allerdings mit einer Verspätung von zwei Jahren, ausreichende Referate. Man vergleiche namentlich die Arbeiten der Herren Fock, Jenssen, Krantz, Muthmann, Tutton, Weibull in den Bänden 14, 15, 17 bis 20.

Am, K, Rb und Cs verhalten sich nicht immer isomorphotrop (vergl. S. 231 und 232). Hierfür bieten einige Platonitrite, die Herr H. Topsöe[1]) untersuchte, sowie die von Herrn P. Groth und seinen Schülern[2]) beschriebenen Platojodonitrite sehr geeignete Beispiele:

		$b : a : c$	
$Am_2Pt.4NO_2.2H_2O$	rhombisch	2,0367 : 1 : 1,8522	
		$a : b : c$	
$Rb_2Pt.4NO_2.2H_2O$	monoklin	2,0109 : 1 : 1,7935	$\beta = 91^0 40'$

			001.100	110.010	001.$\bar{1}$11	$\bar{1}$11.$\bar{1}\bar{1}$1
$K_2Pt.4NO_2$	monoklin	0,6058 : 1 : 0,3593	$83^0 47,5'$	$58^0 56'$	$36^0 23'$	$35^0 58'$
$Rb_2Pt.4NO_2$	„	0,6142 : 1 : 0,3501	$84^0 59'$	$58^0 32,5'$	—	—
			001.010	110.100	011.$\bar{1}$11	111.$\bar{1}$11
$Cs_2Pt.4NO_2$	„	1,6122 : 1 : 0,6291	90^0 $0'$	$57^0 48,5'$	38^0 $0'$	$36^0 24,5'$
					001.111	
					$34^0 22'$	

		$\bar{1}$11.$\bar{1}$00	$\bar{1}$11.010
$K_2Pt(NO_2)_2J_2.2H_2O$ tetragonal 1 : 1 : 0,5913		63^0 $1,5'$	63^0 $1,5'$
$Rb_2Pt(NO_2)_2J_2.2H_2O$ triklin 0,6571 : 1 : 0,4703	$\alpha = 95^0 18,5'$, $\beta = 98^0 19,5'$, $\gamma = 92^0 36'$	$64^0 39'$	$65^0 16'$
$Cs_2Pt(NO_2)_2J_2.2H_2O$ monokl. 0,9394 : 1 : 0,6475	$\beta = 98^0 20'$	$65^0 13'$	$60^0 26'$

Nach den Beobachtungen des Herrn von Foullon[3]) kann eine ähnliche Abweichung von der Regel auch bei Ba und Sr, die sich sonst ja durchgängig isomorph vertreten, stattfinden.

$Ba(OH)_2.8H_2O$	monoklin	0,9990 : 1 : 0,6390	$\beta = 98^0 56'$
$Sr(OH)_2.8H_2O$	tetragonal	1 : 1 : 0,6407	

Werden die Metalle ihrer Valenz entsprechend ersetzt, so kann, wie nachstehendes Beispiel zeigt, zwischen zwei in einer solchen Beziehung

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 469. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 492, nach Messungen der Herren Calderon, van't Hoff und Howe. In die Tabellen und Rechnungen des Herrn Calderon haben sich bedeutende Fehler eingeschlichen, auf welche Herr Negri (Riv. di miner. 1891, 9, 41; 1892, 11, 19) aufmerksam machte. Durch Nachrechnung bin ich indessen nicht zu genau denselben Zahlen wie er gelangt. Herr Negri hat sich neuerdings vom Bande 9 der genannten Zeitschrift ab die an sich recht verdienstvolle Aufgabe gestellt, deutsche krystallographische Arbeiten einer Revision zu unterziehen und den Nachweis geführt, dass manche von ihnen als unbrauchbar betrachtet werden muss; ob er aber weiter den richtigen Weg gewählt hat, ist mehr denn fraglich. Abgesehen von Kleinlichkeiten, die unbeachtet belassen werden könnten, aus denen er aber, wie auch namentlich der Herausgeber, Herr Panebianco, Kapital schlägt, ist die Controle lediglich auf die Rechnung beschränkt. Der Irrthum kann jedoch leicht in Folge unbeachtet gebliebener Schreib- oder Setzerfehler in den Fundamentalwerthen stecken, sodass die sogenannte „Controle“ oft nur dazu führt, falsche Zahlen durch ebenso falsche zu ersetzen. Nur durch erneute Untersuchung der betreffenden Körper können in den meisten Fällen wirkliche Fehler eliminirt werden. Die Absicht der beiden italienischen Krystallographen ist entschieden lobenswerth, erreicht aber ihren Zweck nicht. Die Herren Negri und Panebianco werden doch nicht meinen wollen, dass die meisten deutschen Arbeiten auf Fälschung beruhen? — [3]) Jahrb. geol. Reichsanst. 1885, 35, 727.

zu einander stehenden Verbindungen ebenfalls eine ausgesprochene Morphotropie zum Vorschein kommen[1]):

			$0\bar{1}1.110$	$0\bar{1}1.1\bar{1}0$
$Na_2Pt(NO_2)_2J.4H_2O$ triklin	0,9049:1:0,7126	$\alpha = 102^\circ 9'$, $\beta = 111^\circ 23,5'$, $\gamma = 80^\circ 31,5'$	$91^\circ 17,5'$	$56^\circ 31,5'$
$BaPt(NO_2)_2J.4H_2O$ monokl.	0,8456:1:0,5435	$\beta = 112^\circ\ 4,5'$	$90^\circ 39'$	$57^\circ\ 6'$

Herr Hiortdahl[2]) vergleicht mit einander nachstehende Verbindungen:

$\overset{II}{Ca}\overset{VI}{W}\overset{VIII}{O_4}$, Scheelit	tetragonal	$a:c = 1:1,537$
$CaMoO_4$	„	„ $= 1:1,546$
$SrMoO_4$	„	„ $= 1:1,574$
$BaMoO_4$	„	„ $= 1:1,623$
$\overset{IV}{Pb_2}\overset{IV}{C}\overset{VIII}{O_3}Cl_2$, Phosgenit . .	„	„ $= 1:1,538$
$\overset{III}{Y}\overset{V}{Nb}O_4$, Fergusonit . . .	„	„ $= 1:1,464$
$Li\overset{VII}{J}O_4$	„	„ $= 1:1,527$
NH_4JO_4	„	„ $= 1:1,537$
$NaJO_4$	„	„ $= 1:1,590$
$AgJO_4$	„	„ $= 1:1,632$

Beim Vergleich des Axenverhältnisses einiger rhombischen Perchlorate, Sulfate u. s. w. mit demjenigen des Scheelits, indem man bei diesem $c = 1$ setzt, ergeben sich ihm wiederum auffallende Aehnlichkeiten:

$\overset{II}{Ca}\overset{VI}{W}\overset{VIII}{O_4}$, Scheelit . .	tetragonal	$a:a:c = 0,6506:0,6506:1$
$\overset{I}{K}\overset{VII}{J}O_4$	rhombisch	$c:a:b = 0,6502:0,7850:1$
$\overset{I}{K}\overset{VII}{Cl}O_4$	„	„ $= 0,6396:0,7817:1$
NH_4ClO_4	„	„ $= 0,6410:0,7926:1$
$\overset{I}{K}\overset{VII}{Mn}O_4$	„	„ $= 0,6560:0,8140:1$
$\overset{II}{Ba}\overset{VI}{S}O_4$, Baryt . . .	„	$^1/_2 c:a:b = 0,6563:0,8152:1$
$SrSO_4$, Cölestin . .	„	„ $= 0,6400:0,7789:1$
$PbSO_4$, Anglesit . .	„	„ $= 0,6447:0,7852:1$
$BaCrO_4$	„	„ $= 0,649\ :0,804\ :1$

Ferner kann man nach dem genannten Forscher mit einander vergleichen:

$\overset{III}{Ce}\overset{V}{P}O_4$, Monazit . . monoklin $a:b:c = 0,9658:1:0,9217$ $\beta = 103^\circ 28'$

und

$\overset{II}{Pb}\overset{VI}{Cr}O_4$, Krokoït . . „ „ $= 0,9603:1:0,9181$ $\beta = 102^\circ 33'$

oder auch

$\overset{II}{Ca}\overset{IV}{C}O_3$, Calcit . . . hexag.-rhomb. $a:c = 1:0,8543$

und

$\overset{I}{Na}\overset{V}{N}O_3$, Chilesalpeter „ „ „ $= 1:0,8276$

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 492; Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 66. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 411.

Herr **Hiortdahl** bezieht die Aehnlichkeiten zwar auf die gleiche Summe der Valenzen der die Molekel zusammensetzenden Atome, doch lassen sich alle angezogenen Fälle ebenso gut auf Ersatz Atom für Atom oder durch das Radical NH_4 zurückführen, bis auf den Phosgenit, welcher, falls er zu der Reihe gehört und nicht zufällig den übrigen Gliedern ähnliche geometrische Constanten aufweist, sich nur bei der Annahme des Herrn **Hiortdahl** hineinfügen lassen würde. — Für das Bestehen krystallographischer Aehnlichkeiten bei Ersatz Atom für Atom, selbst bei verschiedener Werthigkeit derselben, sprechen folgende Reihen:

$(NH_4)_2WO_2Fl_4$ . . .	rhombisch	0,8258 : 1 : 1,0047 [1])	
$(NH_4)_2NbOFl_5$ . . .	„	0,8366 : 1 : 1,0058 [2])	
$(NH_4)_2MoO_2Fl_4$ . .	„	0,8413 : 1 : 1,0164 [3])	
$(NH_4)_2MoOFl_5$ . . .	„	0,8429 : 1 : 1,0110 [4])	
$CuSiFl_6 . 4H_2O$ . . .	monoklin	1,1597 : 1 : 1,0527	β = 96° 46,5′ [5])
$CuTiFl_6 . 4H_2O$ . . .	„	1,1800 : 1 : 1,0386	β = 97° 58′ [5])
$CuSnFl_6 . 4H_2O$ . . .	„	1,1858 : 1 : 1,0423	β = 97° 28,5′ [5])
$CuNbOFl_5 . 4H_2O$.	„	1,2057 : 1 : 1,0472	β = 96° 52,5′ [1])
$CuWO_2Fl_4 . 4H_2O$.	„	1,2077 : 1 : 1,0489	β = 96° 41,5′ [2]) [1])
$CuMoO_2Fl_4 . 4H_2O$.	„	1,4828 : 1 : 1,0987	β = 94° 51′ [6])
$CuMoOFl_5 . 4H_2O$.	„	1,4746 : 1 : 1,0930	β = 94° 17′ [6])
$K_2MoOFl_5 . H_2O$ . .	monoklin	0,9998 : 1 : 1,0320	β = 99° 3,5′ [7])
$K_2MoO_2Fl_4 . H_2O$ . .	„	1,0006 : 1 : 0,9994	β = 103° 29′ [7]) [8])
$K_2WO_2Fl_4 . H_2O$ . .	„	1,0019 : 1 : 1,0481	β = 98° 47′ [1])
$K_2TiFl_6 . H_2O$ . . .	„	0,9924 : 1 : 1,0405	β = 98° 42′ [5])
$K_2NbOFl_5 . H_2O$ . .	„	0,992 : 1 : 0,980	β = 103° 46′ [2])

[1]) **Marignac**, Ann. chim. phys. 1863 [3], **69**, 64 bis 77. — [2]) **Marignac**, ibid. 1866 [4], **8**, 26 bis 43. — [3]) **Eug. Scacchi**, Accad. Lincei, Mem. 1887 [4], **4**, 475 u. Rendic. 1886 [4], **2**, 331. — [4]) **Eug. Scacchi**, Accad. Lincei, Mem. 1887 [4], **4**, 499. — [5]) **Marignac**, Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 235, 264 bis 266. — [6]) **Eug. Scacchi**, Accad. Nap. 1890 [2], **4**, 1° marzo (Sonderabdruck). — [7]) **Eug. Scacchi**, Accad. Lincei, Mem. 1887 [4], **4**, 489 bis 494. — [8]) **Delafontaine (Marignac)**, Arch. sc. phys. nat. Genève 1867, Nouv. Pér. **30**, 241.

K_3ZrFl_7	regulär (111)	[1])
$(NH_4)_3ZrFl_7$	„ „	[1])
K_3SiFl_7	„ „	[2])
$(NH_4)_3SiFl_7$	„ „	[2])
$(NH_4)_3TiFl_7$	tetragonal	[3])
K_3NbOFl_6	?	würfelähnlich [4])
$(NH_4)_3NbOFl_6$	regulär (111) und (100)	[4])
$K_3UO_2Fl_5$	tetragonal $a : c$ = 1 : 0,992	[5])
$(NH_4)_3UO_2Fl_5$	„ „ = 1 : 1,04 approx.	[5])

[1]) **Marignac**, Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 271, 275. — [2]) **Derselbe**, Ann. des Mines 1857 [5], **12**, 18. — [3]) **Derselbe**, ibid. 1859 [5], **15**, 229. — [4]) **Derselbe**, Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 29, 38. — [5]) **Baker**, Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 234. Herr **Rammelsberg** reiht in Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 241 an diese Verbindung auch noch das reguläre $(NH_4)_3WO_3Fl_3$ an, jedoch ohne Angabe des Beobachters.

HK_3SnFl_8	monoklin	0,6278 : 1 : 0,4859	β = 93° 40′ [1])
HK_3NbOFl_7	„	0,6279 : 1 : 0,4796	β = 93° 14′ [2])

[1]) **Marignac**, Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 235. — [2]) **Marignac**, Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 30. Herr **Baker**, Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 230, führt irrthümlich statt der K-Salze die entsprechenden NH_4-Verbindungen auf, welche von dem Genfer Forscher gar nicht beschrieben worden sind.

		Zn	Cd	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Krystallsystem — hexagonal	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$
$M''SiFl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5173 [1] [8]	—	0,5174 [8]	0,5043 [2] [8]	—	0,5219 [8]	0,5136 [1] [8]	0,5395 [1] [8]
$M''SnFl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5191 [1]	0,5207 [1]	0,5207 [1]	0,5161 [1]	—	—	0,5144 [1]	—
$M''SnCl_6 . 6H_2O$ . . .		—	—	0,5083 [4] [8]	0,5194 [4]	—	0,5103 [4]	0,5048 [4]	—
$M''TiFl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5136 [2]	—	0,5083 [1]	0,5157 [2]	—	—	—	—
$M''ZrFl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5178 [2]	—	—	—	—	—	0,5185 [2]	—
$M''PtCl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5 69	0,5235 [5]	0,5169 [5]	0,5310 [5]	0,5144 [5]	0,5140 [5]	0,5162 [5]	0,5219 [5]
$M''PtBr_6 . 6H_2O$ . . .		—	—	—	—	—	—	0,5136 [5]	—
$M''PtJ_6 . 6H_2O$ . . .		—	—	—	—	—	—	0,5186 [6]	—
$M''PdCl_6 . 6H_2O$ . .		0,5185 [7]	—	0,5207 [7]	—	—	—	0,5178 [7]	—
$M''NbOFl_5 . 6H_2O$ . .		0,5192 [3]	—	—	—	—	—	—	—
$M''MoOFl_5 . 6H_2O$ . .		0,5136 [10]	—	—	—	—	—	—	—
$M''MoO_2Fl_4 . 6H_2O$.		0,5166 [9]	0,5157 [9]	—	—	—	0,5165 [9]	0,5165 [9]	—

[1]) Marignac, Ann. d. Mines 1859 [5], **15**, 256 bis 263. — [2]) Derselbe, Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 288, 290, 304. — [3]) Derselbe, ibid. 1866 [4], **8**, 41. — [4]) Jörgensen, cit. nach Topsöe, Tidssk. Phys. Chem. 1869, **8**, 212 bis 214. Vergl. auch: Topsöe og Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. 1873 [5], **9**, 672. — [5]) Topsöe, Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1868, 137, 145 bis 155. — [6]) Derselbe, ibid. 1869, 94. — [7]) Derselbe, ibid. 1869, 248. — [8]) Topsöe og Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. 1873 [5], **9**, 648 bis 654. — [9]) M. Delafontaine, Arch. sc. phys. nat. Genève, Nouv. Pér. 1867, **30**, 252 bis 255. — [10]) Eug. Scacchi, Atti Accad. Nap. [2], **4**, 1° marzo 1890. (Sond.-Abdr. S. 10), woher auch diese tabellarische Zusammenstellung entlehnt ist unter Zufügung der Cadmiummolybdän-Verbindung, die dort versehentlich ausgelassen worden ist.

Herr F. Rinne[1]) findet morphotrope Beziehungen zwischen analog zusammengesetzten Oxyden und Sulfiden:

ZnO,	Zinkit	hexag.-hemimorph	$a : c_2' = 1 : 0{,}8109$	
ZnS,	Wurtzit	„ „	$a : c = 1 : 0{,}8002$	
Sb_2O_3,	Valentinit	rhombisch	$3a : b : 3c = 1{,}1741 : 1 : 1{,}0100$	
Sb_2S_3,	Antimonit	„	$a : b : c = 0{,}9926 : 1 : 1{,}0179$	
Bi_2O_3		„	$= 0{,}8165 : 1 : 1{,}0640$	
Bi_2S_3,	Bismuthit	„	$= 0{,}9680 : 1 : 0{,}9850$	
As_2O_3,	Claudetit	monoklin	$3a : b : 3c = 1{,}2120 : 1 : 1{,}0335$	$\beta = 92^\circ 57'$
As_2S_3,	Auripigment	rhombisch	$a : b : c = 0{,}9240 : 1 : 1{,}0524$	

Er knüpft an diese geometrischen Analogieen weitere Betrachtungen über die Wahrscheinlichkeit einer Isodimorphie zahlreicher einfacher Oxyde und Sulfide und stellt Vergleiche an zwischen dem Oxyd eines Metalles und dem Sulfid (Arsenids etc.) eines anderen, wenn diese beiden Metalle in ihren entsprechenden Verbindungen einander isomorph sind. So geben ihm ZnO und $NiAs$ (Nickelin), PbO und Cu_2S (Chalkosin), ja der reguläre Magnetit $FeFe_2O_4$ und der tetragonale Chalkopyrit (Kupferkies) $Cu_2Fe_2S_4$ zu solchen Vergleichen Anlass. Analog und zwar regulär krystallisiren Cu_2O (Cuprit, Rothkupfererz) und Cu_2S, wenn letzteres aus geschmolzenem Zustande erstarrt; Ag_2O und Ag_2S u. s. w. Beim Vergleich von PbO mit Cu_2S und von $FeFe_2O_4$ mit $Cu_2Fe_2S_4$ würde es sich wieder um eine Substitution der Valenz entsprechend und nicht Atom für Atom handeln. Doch lässt sich das Doppelatom Cu_2 vielleicht dem NH_4 analog als ein zusammengesetztes Radical auffassen.

Geometrische Aehnlichkeiten zeigen auch Salze von verschiedener Säuerungsstufe, z. B.:

Trikaliumsubphosphat,	$HK_3P_2O_6 . 3H_2O$	monoklin	$2a : b : c = 0{,}8448 : 1 : 0{,}9902$	$\beta = 90^\circ 25'$
Dikaliumsubphosphat,	$H_2K_2P_2O_6 . 3H_2O$	rhomb.	$c : b : a = 0{,}9190 : 1 : 0{,}9873$	

Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 114 bis 117.

Nach Herrn Groth[2]) lassen sich vergleichen:

$H_2NaPO_4 . H_2O$	rhombisch	$0{,}9291 : 1 : 0{,}9666$ [1])
$HTl_2PO_4 . H_2O$	„	$0{,}9314 : 1 : 0{,}7818$ [2])

ferner

H_2TlPO_4	monoklin	$3{,}1750 : 1 : 1{,}4577$ $\beta = 91^\circ 44'$ [3])
HAm_2PO_4	„	$3a : b : c = 3{,}0429 : 1 : 1{,}1980$ $\beta = 92^\circ 1'$ [3])

[1]) A. Scacchi, Nuovo Cimento 1855, 1, 174. — [2]) Des Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1869 [4], 17, 310. — [3]) Mitscherlich, ibid. 1821, 19, 185.

Vergleiche zwischen Salzen desselben Metalles mit verschiedenen Säuren desselben Säurebildners stellte Herr Dufet[3]) in lehrreicher Weise an:

---

[1]) Zeitschr. d. geol. Ges. 1890, 42, 62 und N. Jahrb. f. Min. 1884, 2, 170. — [2]) Pogg. Ann. 1870, 141, 42. — [3]) Compt. rend. 1886, 102, 1327; Bull. soc. min. de Fr. 1886, 9, 201.

1. Tetranatriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7 . 10 H_2O$ monoklin 1,2873 : 1 : 1,8951 $\beta =$ 98° 16′
2. Tetranatriumsubphosphat, $Na_4P_2O_6 . 10 H_2O$ „ 1,1718 : 1 : 1,9077 $\beta =$ 100° 16′
3. Dinatriumpyrophosphat, $H_2Na_2P_2O_7 . 6 H_2O$ „ 2,0260 : 1 : 2,0492 $\beta =$ 123° 19′
4. Dinatriumsubphosphat, $H_2Na_2P_2O_6 . 6 H_2O$ „ 2,0126 : 1 : 2,0377 $\beta =$ 126° 47′

Die vier Verbindungen sind auch in ihrem specifischen Gewicht und ihrem Molekularvolum paarweise sehr nahe stehend[1]):

	1.	2.	3.	4.
Spec. Gewicht	1,824	1,832	1,848	1,840
Molekularvolum . . .	244,5	234,7	178,5	170,6

Für die Gestaltenähnlichkeit der bis auf einen verschiedenen Wassergehalt sonst gleichen oder isomorphen Salze können folgende Beispiele dienen:

$K_3InCl_6 . 1\frac{1}{2} H_2O$	tetragonal	1 : 0,8187
$K_3TlCl_6 . 2 H_2O$	„	1 : 0,7913

Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 171.

Herr Dufet[2]) stellte die geometrischen Charaktere von Phosphaten (Arsenaten) zusammen, die sich nicht nur durch ihren Wassergehalt, sondern auch ihren Säuerungsgrad unterscheiden:

$Na_3PO_4 . 12 H_2O$	hexagonal	{10$\bar{1}$0}, {0001}	
$HNa_2PO_4 . 12 H_2O$ . . .	monoklin	1,7391 : 1 : 1,4163	$\beta =$ 121° 24′
$HNa_2PO_4 . 7 H_2O$ . . .	„	1,2047 : 1 : 1,3272	$\beta =$ 96° 57′
$H_2NaPO_4 . 2 H_2O$ . . .	rhombisch	0,9147 : 1 : 1,5687	
$H_2NaPO_4 . H_2O$	„	0,9336 : 1 : 0,9624	
$Na_3AsO_4 . 12 H_2O$ . . .	hexagonal	{10$\bar{1}$0}, {0001}	
$HNa_2AsO_4 . 12 H_2O$ . .	monoklin	1,7499 : 1 : 1,4121	$\beta =$ 121° 49′
$HNa_2AsO_4 . 7 H_2O$ . . .	„	1,2294 : 1 : 1,3526	$\beta =$ 97° 14′
$H_2NaAsO_4 . 2 H_2O$ . . .	rhombisch	0,9177 : 1 : 1,6039	
$H_2NaAsO_4 . H_2O$	„	0,8165 : 1 : 0,4983	
„	monoklin	1,1087 : 1 : 1,1588	$\beta =$ 92° 22′

Der vollkommene Isomorphismus der sich entsprechenden Phosphate und Arsenate bis auf das letzte Salz ist zu auffallend, als dass es noch besonders betont zu werden brauchte.

Unverkennbare Aehnlichkeiten zeigen nach Herrn Wyrouboff[3]) nachstehende Chromate und Sulfate:

---

[1]) Im Referat der Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 274 sind die Molekularvolume wie im Original, in welchem alte Atomgewichte bezw. Aequivalentgewichte angewandt worden sind, angegeben, also halb so gross als erforderlich. — [2]) Bull. soc. min. de Fr. 1887, **10**, 79. — [3]) Bull. soc. min de Fr. 1879, **2**, 170; 1880, **3**, 75 u. 136; 1881, **4**, 120; vergl. auch meine Referate in Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 417 und 1884, **8**, 626, in welchen zahlreiche Druckfehler und sonstige Irrthümer der Originalabhandlungen nach Kräften, aber sicher nicht vollständig corrigirt worden sind. Mit den Zahlen des Herrn Wyrouboff zu operiren, ist äusserst schwer, da man sich auf ihre Richtigkeit leider niemals verlassen kann. Ausserdem hat er die Gewohnheit, in jeder folgenden Abhandlung für einen und denselben Körper andere Werthe zu geben und corrigirt

$Na_2CrO_4 . 2H_2O$	rhombisch	0,4550 : 1 : 0,7872	
Na_2SO_4	„	0,4734 : 1 : 0,8005	
$NaNH_4CrO_4 . 2H_2O$ . .	„	0,4780 : 1 : 0,8046	
$NaNH_4SO_4 . 2H_2O$ . . .	„	0,4859 : 1 : 0,7915	
$Na_2CrO_4 . 10H_2O$ . . .	monoklin	1,1127 : 1 : 1,2496	$\beta = 107^0\ 43'$
$Na_2SO_4 . 10H_2O$	„	1,116 : 1 : 1,238	$\beta = 107^0\ 45'$
$Na_2CrO_4 . 4H_2O$	„	1,1064 : 1 : 1,0866	$\beta = 104^0\ 53'$

Gekünstelt sind die Beziehungen der Glieder der folgenden Reihe, denn ihnen zu Liebe werden Axensysteme gewählt, auf welche bezogen sich bei manchen Körpern überhaupt keine Gestalt mit einfachen Indices ergiebt:

				$110 . 1\bar{1}0$
$K_2Cr_3O_{10}$	monokl. 0,8437:1:0,8318		$\beta = 101^0\ 0'$	$79^0\ 16'$
$(NH_4)_2Cr_3O_{10}$	rhomb. 0,8446:1:0,8381			$80^0\ 22'$
$K_2Cr_2O_7$	triklin 1,0116:1:1,8145	$\alpha = 98^0 0'$,	$\beta = 96^0 13'$, $\gamma = 90^0 51{,}5'$	$90^0\ 54'$
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	monokl. 1,0271:1:1,7665		$\beta = 93^0 42'$	$91^0\ 24'$
K_2CrO_4	rhomb. 1,7564:1:1,2817			
$(NH_4)_2CrO_4$	monokl. 1,8152:1:1,2224		$\beta = 90^0 39'$	

Der genannte Forscher reiht an diese Körper noch die rhombischen Sulfate von K, Rb, Cs, NH_4 und Tl, die ebenfalls rhombischen Salze K_2SeO_4 und Rb_2CrO_4 und ein problematisches rhombisches $(NH_4)_2SeO_4$; ferner die beiden monoklin krystallisirenden Verbindungen $(NH_4)_2SeO_4$ und $(NH_4)_2MoO_4$ und sucht alle Axenverhältnisse dem Ausdruck $1 : \sqrt{3} : 1/\sqrt{3}$ oder $\sqrt{3} : 1 : \sqrt{3/2}$ anzupassen. Er ist zu diesem Zwecke genöthigt, bei den sich aus den herrschenden, den Habitus bedingenden Formen ergebenden Längenconstanten Factoren wie $^2/_3$, $^2/_5$, $^4/_{15}$, $^8/_{15}$ und dergleichen mehr in Anwendung zu bringen. Dass ein solches willkürliches Verfahren stets zum gewünschten Ziele führt, ist einleuchtend, aber ebenso gewiss ist es, dass dasselbe in keiner Weise die Eigenschaften der Stoffe und ihre gegenseitigen Beziehungen berücksichtigt oder sie zum Ausdruck zu bringen vermag. Um so auffallender nimmt sich daher der Protest aus, welchen Herr Wyrouboff, der selbst alle Körper in eine gemeinsame Zwangsjacke steckt, gegen die Morphotropie erhebt „parce que le problème, tel que M. Groth l'a posé, laisse de côté un élément important, la structure cristalline[1]". Man möchte doch annehmen, dass die Berücksichtigung des Krystallhabitus für die Ableitung der geometrischen Constanten eine gewisse Berechtigung besitzt und dass der Habitus sich am meisten dazu eignet, um über die Krystallstructur eine Vorstellung zu erwecken!

Eine interessante Reihe von Salzen bilden die von Herrn C. Rammelsberg[2]) untersuchten Uranylacetate. Einige derselben lassen sich in iso-

---

diejenigen der vorhergehenden, ohne dass man die Gewissheit bekommt, nunmehr mit richtigeren Zahlen zu thun zu haben. Im Gegentheil führt manche seiner Correcturen nur zu einem neuen Irrthum, so dass man sich schliesslich gar nicht mehr zurecht findet. Es ist dies entschieden lebhaft zu bedauern, denn an sich sind die Untersuchungen des Pariser Forschers sehr interessant und behandeln wichtige Probleme. Vergl. auch Bull. soc. franç. de Minér. 1890, 13, 77. — [1]) Bull. soc. franç. de Minér. 1890, 13, 91. — [2]) Sitzungsber. Akad. Berlin 1884, 857 ff.

morphe Gruppen zusammenfassen, welche zu einander im Verhältniss der Morphotropie stehen:

I.	1) $Mg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 12H_2O$ . .	rhombisch	0,7468 : 1 : 0,5082
	2) $Mn(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 12H_2O$ . .	„	0,7536 : 1 : 0,4957
II.	3) $Mg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 7H_2O$ . .	„	0,8946 : 1 : 0,9924
	4) $Zn(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 7H_2O$ . .	„	0,8749 : 1 : 0,9493
	5) $Ni(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 7H_2O$ . .	„	0,867 : 1 : 0,950
	6) $Co(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 7H_2O$ . .	„	0,8756 : 1 : 0,9484
III.	7) $Mn(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 6H_2O$ . .	„	0,6330 : 1 : 0,3942
	8) $Cd(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 6H_2O$ . .	„	0,6289 : 1 : 0,3904
IV.	9) $Ca(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 6H_2O$ (?)	„	0,9798 : 1 : 0,3865
	10) $Sr(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 6H_2O$ . .	tetragonal	1 : 0,3887
V.	11) $NH_4 . UO_2(C_2H_3O_2)_3$	„	1 : 0,4708
	12) $KUO_2(C_2H_3O_2)_3 . H_2O$	„	1 : 1,283
	13) $AgUO_2(C_2H_3O_2)_3 . H_2O$	„	1 : 1,5385

Unverkennbar isomorph mit einander sind die Glieder der Gruppe I, ebenso diejenigen der Gruppen II und III unter sich. Morphotrope Beziehungen ergeben sich zwischen I und II, indem die Axen *c* sich ungefähr wie 1 : 2 verhalten. Zwischen III und I oder zwischen III und II sind einfache Beziehungen nicht vorhanden. Morphotrop sind zu einander die beiden Salze der Gruppe IV, welche auch in ähnlichem Verhältniss zu den Gliedern der Gruppe III stehen, indem die *c*-Axen in ihren Werthen einander so nahe stehen, wie dies nur bei isomorphen Körpern der Fall zu sein pflegt. Von den Salzen der Gruppe V durfte eine Aehnlichkeit in auffallender Weise nicht erwartet werden, da NH_4 und K stets eine von Ag abweichende Wirkung ausüben.

Im Verhältniss der Morphotropie zu einander stehend können auch folgende von Herrn Ch. de Marignac[1]) als isomorph angesehene Verbindungen (eine Silicowolframsäure und zwei Salze derselben) betrachtet werden:

$4H_2O . SiO_2 . 12WO_3 . 22H_2O$	hexag.-rhomboëdr.		1 : 2,5284
$2H_2O . 2BaO . SiO_2 . 12WO_3 . 22H_2O$.	„	„	1 : 2,6819
$2H_2O . 2CaO . SiO_2 . 12WO_3 . 22H_2O$.	„	„	1 : 2,6485

Die beiden Salze wären freilich auch von dem hier vertretenen Standpunkte aus isomorph.

Unter den Mineralen sind Fälle von nicht anzuzweifelnder Morphotropie nicht zahlreich. Als Beispiele dürfen gelten:

Wagnerit,	Mg_2FlPO_4 . .	monoklin	1,9138 : 1 : 1,5054	$\beta = 108^0\ 7'$
Triploidit,	Mg_2OHPO_4 .	„	1,8571 : 1 : 1,4944	$\beta = 108^0\ 14'$
Autunit,	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$ . .	rhombisch	0,9876 : 1 : 2,8530	
Torbernit,	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$ . .	tetragonal	1 : 1 : 2,9382	

[1]) Ann. chim. phys. 1864 [4], 3, 5 bis 76.

		b a c	
Enstatit, $MgSiO_3$	rhomb.	1,0308 : 1 : 0,5885	
		a b c	
Diopsid, $MgCaSi_2O_6$	monokl.	1,0522 : 1 : 0,5917	$\beta = 90^0 22$
Rhodonit, $MnSiO_3$	triklin	1,0727 : 1 : 0,5210	$\alpha = 103^0 18'$, $\beta = 108^0 44'$, $\gamma = 98^0 21$
Orthoklas, $KAlSi_3O_8$	monokl.	0,6585 : 1 : 0,5554	$\beta = 116^0 3'$
Albit, $NaAlSi_3O_8$	triklin	0,6333 : 1 : 0,5575	$\alpha = 94^0 4'$, $\beta = 116^0 28'$, $\gamma = 88^0 8'$
Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$	„	0,6347 : 1 : 0,5501	$\alpha = 93^0 13'$, $\beta = 115^0 55'$, $\gamma = 91^0 12'$

Marialith, $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$	tetragonal-pyr.-hem.	1 : 0,4425
Meionit, $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$	„ „ „	1 : 0,4393

Zoïsit, $H_2Ca_4Al_6Si_6O_{26}$ . .	rhombisch	1,4406 : 1 : 0,8903	
Epidot, $H_2Ca_4(Al, Fe)_6Si_6O_{26}$	monoklin	1,4458 : 1 : 0,9023	$\beta = 98^0 57'$ [1])

Hydrargillit, $Al(OH)_3$	monoklin	1,7089 : 1 : 1,9184	$\beta = 94^0 31'$
Sassolin, $B(OH)_3$	triklin	1,7329 : 1 : 1,8456	$\alpha = 92^0 30'$, $\beta = 104^0 25'$, $\gamma = 89^0 49'$ [2])

Herr Hamberg[3]) hat neuerdings ein Mineral von der Zusammensetzung $MnTiO_3$, welches er Pyrophanit nennt, entdeckt und gezeigt, dass es wie Ilmenit hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrisch ist. Er scheidet daher die Hämatitgruppe, bestehend aus Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3 von der Ilmenitgruppe, zu welcher er noch den Katapleit $H_2Na_2Zr(OH)_2(SiO_3)_3$ und eventuell auch das hexagonale Schlackenmineral $CaSiO_3$ rechnet[4]). Diese beiden Gruppen stehen zu einander im Verhältniss der Morphotropie und sind einerseits Sesquioxyde, andererseits Salze der Säure $H_2\overset{IV}{R}O_3$; geometrisch stehen sie einander, trotz der Zugehörigkeit zu verschiedenen Abtheilungen des hexagonalen Systems, sehr nahe. Als einziger Vertreter einer dritten Gruppe kann noch $\overset{I}{K}\overset{VII}{Br}O_3$ gelten:

Chromoxyd,	Cr_2O_3	hex.-rhomboëdr.		1 : 1,368
Korund,	Al_2O_3	„ „		1 : 1,364
Hämatit,	Fe_2O_3	„ „		1 : 1,359
Titanoxyd,	Ti_2O_3	„ „		1 : 1,316
Ilmenit,	$FeTiO_3$	„ „	tetart.	1 : 1,385
Pyrophanit,	$MnTiO_3$	„ „	„	1 : 1,369
Katapleit,	$H_2Na_2Zr(OH)_2(SiO_3)_3$	„ „	„	1 : 1,3605
	$KBrO_3$	„ „	hemim.	1 : 1,3542

Diese Vergleiche erinnern an diejenigen, welche Herr Hiortdahl (S. 266) angestellt hat.

Als eine morphotrope Reihe betrachten die Herren Brögger und Bäckström[5]) die Minerale der Helvingruppe einschliesslich des Zunyits, die Granaten und die Minerale der Sodalithgruppe. Die Morphotropie

---

[1]) Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **16** (II), 92. — [2]) Brögger, ibid. S. 48. — [3]) Geol. Fören. i Stockholm Förh. 1890, **12**, 604. — [4]) Max Schuster hat es wahrscheinlich gemacht (Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1886, **7**, 443), dass der Braunit von Jacobsberg und vielleicht der Braunit überhaupt nicht tetragonal, sondern hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrisch sei und der Reihe des Ilmenites angehöre. Seine Formel lässt sich auffassen als $Mn(Mn, Si)O_3$. — [5]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **18**, 209.

kommt in der Weise zum Ausdruck, dass die Glieder der ersten Untergruppe vorherrschend tetraëdrische, die der anderen (eigentliche Granaten und die „Alkaligranaten") vorherrschend rhombendodekaëdrische Ausbildung haben. Dabei stellte es sich auf Grund von Aetzversuchen heraus, dass der Sodalith tetraëdrisch-hemiëdrischen Bau besitzt, was wahrscheinlich auch bei Nosean und Haüyn der Fall ist. — Die in Frage kommenden Minerale sind:

Eulytin,	$Bi_4(SiO_4)_3$
Zunyit,	$Al_6[(OH)_9 . Fl_2 . Cl] Al_2(SiO_4)_3$
Danalith,	$(Fe, Zn, Mn)_2[(Zn, Fe)_2S] Be_3(SiO_4)_3$
Helvin,	$(Mn, Fe, Ca)_2[Mn_2S] Be_3(SiO_4)_3$
Granaten,	$\overset{II}{R}_3 \overset{III}{R}_2 (SiO_4)_3$
Sodalith,	$Na_4(AlCl) Al_2(SiO_4)_3$
Nosean,	$Na_4(Al . NaSO_4) Al_2(SiO_4)_3$
Haüyn,	$Na_2Ca(Al . NaSO_4) Al_2(SiO_4)_3$
Lasurit,	$Na_4(Al . S_3Na) Al_2(SiO_4)_3$ der Hauptsache nach.

Die genannten beiden Forscher heben ausdrücklich hervor, dass die von Herrn Hiortdahl[1]) zuerst betonte „Persistenz des Typus" ungeachtet der Aenderung des Krystallsystems oder der Abtheilung eines solchen ein bemerkenswerthes Merkmal der im Verhältniss der Morphotropie stehenden Körper sei.

Eine weitere, höchst bemerkenswerthe morphotrope Reihe hat Herr Brögger[2]) neuerdings aufgestellt. Dieselbe besteht theils aus Aluminaten, Ferraten, Manganaten und Boraten, theils aus Silicaten. Auf einige der Analogieen hatten schon früher andere Forscher, wie G. Rose[3]) und Herr E. Kayser[4]) aufmerksam gemacht.

Chrysoberyll,	$BeAl_2O_4$	rhombisch	0,5800 : 1 : 0,4700	
Diaspor,	$H_2Al_2O_4$	„	0,6038 : 1 : 0,4686	
Göthit,	$H_2Fe_2O_4$	„	0,6008 : 1 : 0,4582	
Manganit,	$H_2Mn_2O_4$	„	0,5447 : 1 : 0,4220	
Ludwigit,	$(Mg_2O)FeBO_4$	„	? : 1 : 0,494	
Pinakiolith,	$(Mg_2O)MnBO_4$ . . .	„	0,5881 : 1 : 0,4169	
Monticellit,	Ca_2SiO_4	„	0,5757 : 1 : 0,4337	
Fayalit,	Fe_2SiO_4	„	0,5793 : 1 : 0,4584	
Forsterit,	Mg_2SiO_4	„	0,5857 : 1 : 0,4648	
Tephroït,	Mn_2SiO_4	„	0,5914 : 1 : 0,4621	
Trimerit,	$MnBeSiO_4$	triklin	0,57735 : 1 : 0,5425	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Phenakit,	Be_2SiO_4 . .	hexag.-rhomb.-tetart.	0,57735 : 1 : 0,4406	
Willemit,	Zn_2SiO_4 . .	„ „	0,57735 : 1 : 0,4465	
Dioptas,	H_2CuSiO_4 .	„ „ tetart.	0,57735 : 1 : 0,3520	

Der Trimerit ist pseudohexagonal. Bei den drei letzten Gliedern sind die geometrischen Constanten durch ein orthohexagonales Axensystem ausgedrückt $a : b : c = 1 : \sqrt{3} : c = {}^1/\sqrt{3} : 1 : {}^c/\sqrt{3}$. Hierbei würden

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 460. — [2]) Ibid. 1890, **18**, 377. — [3]) G. Rose wird häufig als Urheber des Vergleiches zwischen Chrysoberyll und Olivin genannt, z. B. auch von Herrn Brögger (Zeitschr. f. Kryst. 1890, **18**, 382). G. vom Rath hingegen, welcher bekanntlich mit peinlicher Gewissenhaftigkeit seine Vorgänger berücksichtigte, erwähnt bei der Besprechung der Beziehungen beider Minerale G. Rose nicht. Mir selbst ist es trotz sorgfältigen Suchens eine Angabe des letztgenannten Forschers zu finden nicht gelungen. — [4]) Zeitschr. d. geol. Ges. 1870, **22**, 182: Vergleich des Chrysoberylls mit der Göthitgruppe.

nd 0,3049, während
verhältnisses $a:c =$
giebt Herr Brögger

bindungen.

Arbeit über die Feld-
in der Natur so sehr
überhaupt eine Um-
rief, wurden die mit
wohl als geometrisch
angesehen, jedoch
r krystallographisch
stehende feste, wohl
scher stehen noch auf
der Mineralogen be-
der Gefolgschaft des
ein geistvoller, der
üler desselben, Max
Meisters ausbaute und

n der Krystallchemie
für die Klärung der
auch hier eine Be-
Gruppe geeignet ist,
che hier, abweichend
men morphotroper

Mühe entheben, auch
sse herrschen, zu be-
mehr berechtigt ist,
en niemals isolirt da-
rf, eine ausgedehntere

berg [3]) entgegen den
rthoklas und die tri-
northit als wohl indi-
ussert, dass sie zu-
geometrischen Form,
rpern gewöhnlich ist,
n Verhalten vereinigt
ldspath nennen, und
derselben für noth-

364, 50, Abth. 1, 566 ff.
u. petrogr. Mitth. 1880,
Bull. soc. min. de Fr.

wendig erachtete, als er fand, dass die einzelnen Glieder: Orthoklas und Albit, Oligoklas, Labrador und Anorthit, nicht etwa durch Vertretung einzelner Bestandtheile als isomorphe betrachtet werden dürfen, sondern eine stöchiometrisch verschiedene Zusammensetzung haben, insofern die Aequivalente . . . der Kieselsäure in dem Verhältniss von 12 : 9 : 6 : 4 sich ändern". Der citirte Forscher ist, wie ersichtlich, geneigt, die Feldspathe als einer isomorphen Gruppe gehörend anzusehen, trotz ihrer nicht durchgängig gleichen Symmetrie und trotz ihrer entschieden auf einen gleichen chemischen Typus nicht zurückführbaren Zusammensetzung. Im Verlauf seiner Arbeit [1]) hebt er diese Ansicht noch ausdrücklicher hervor: „Die am Turmalin gemachte Erfahrung, dass Silicate verschiedenen Sättigungsgrades, in verschiedenen Verhältnissen verbunden isomorph sind, d. h. gleiche oder doch fast gleiche Formen haben, scheint sich bei den wichtigsten und verbreitetsten Mineralien, dem Feldspath und Glimmer, zu wiederholen." Sartorius von Waltershausen [2]) hat ohne Rücksicht auf Herrn Rammelsberg's Ansichten, eigene Betrachtungen und Berechnungen angestellt, welche darin gipfeln, dass er sämmtliche triklinen Feldspathe als isomorphe Mischungen von zwei Endgliedern, dem Anorthit und dem Krablit, ansieht. Sowohl diese Endglieder, als auch naturgemäss die Mischungen entsprechen im Sauerstoffverhältniss der Monoxyde, Sesquioxyde und der Kieselsäure dem gemeinsamen Ausdruck $1:3:x$, wobei x zwischen 4 (Anorthit) und 24 (Krablit) schwankt und beim Albit die Grösse 12 erreicht. Den beiden Endgliedern würden unter Zugrundelegung der gegenwärtig gebräuchlichen Atomgewichte die Ausdrücke

$$(Na_2, Ca)\,Al_2\,Si_2\,O_8, \text{ Anorthit}$$

und

$$(Na_2, Ca)\,Al_2\,Si_{12}\,O_{30}, \text{ Krablit}$$

zukommen. Die letztere Verbindung wird übrigens nicht mehr anerkannt, ebenso wenig von Waltershausen's Annahme, dass alle triklinen Feldspathe K, Na, Ca, Mg, sowie neben Al auch Fe als Sesquioxyd enthalten. Sein Albit z. B. ist ebenso ein Natronkalk-Feldspath wie sein Anorthit! Die isomorphen Mischungen sind nach von Waltershausen aus abwechselnden Lamellen „gleichsam aus Steinen von Anorthit und Krablit oder aus Anorthit und Albit erbaut, von denen bald die einen, bald die anderen der Zahl nach vorherrschen". Diese „Art des Isomorphismus" nennt er „Gruppenisomorphismus, da nicht einzelne Atome, sondern Gruppen von Atomen einander zu vertreten im Stande sind", u. s. w. [3]).

Nach diesen „Bemühungen der Forscher, welche eine Vereinfachung (in der Auffassung der Feldspathe) auf chemischer Basis anstrebten" [4]), erschien die eingangs genannte, epochemachende Arbeit des Herrn G. Tschermak und stellte durch Beobachtung fest, dass alle triklinen Feldspathe nur Mischungen von Albit und Anorthit seien, Mischungen

---

[1]) Pogg. Ann. 1850, 81, 40; vergl. auch ibid. 1870, 139, 392. — [2]) „Ueber die vulkanischen Gesteine in Sicilien und Island und ihre submarine Umbildung." Göttingen 1853, S. 16 bis 104. — [3]) l. c. S. 102. — [4]) Tschermak, „Die Feldspathgruppe", l. c. S. 567.

in allen möglichen Verhältnissen und eine continuirliche Reihe bildend, wenn auch im Allgemeinen zurückführbar auf mehr oder weniger einfache Molekelrelationen, unter deren Zugrundelegung sowohl die Zusammensetzung, als auch die Winkelwerthe und das specifische Gewicht jeder Mischung mit Hülfe einfacher Interpolationen unter Berücksichtigung des Molekularvolums berechnet werden konnten[1]). Eine Methode zur Berechnung der Analysenresultate der Plagioklase auf die Anzahl in ihnen enthaltener Molekel Albit (Ab) und Anorthit (An) gab bald darauf Herr Bunsen[2]). Nach Herrn Tschermak's Ansicht vertreten sich gewisse Elemente isomorph nicht in allen ihren analogen Verbindungen; in manchen selbst anscheinend abweichend zusammengesetzten spielen sie eine gleiche Rolle. Daher nahm er auch an, dass

$$\text{Albit,} \quad NaAlSiSi_2O_8$$

und

$$\text{Anorthit,} \quad CaAlAlSi_2O_8$$

isomorph seien.

Ausserdem stellte Herr Tschermak fest, dass der Na-Gehalt der Orthoklase durch Verwachsungen mit Albit hervorgerufen wird. Ebenso suchte er den K-Gehalt mancher Plagioklase aus Einwachsungen des Orthoklases zu erklären, da derselbe als einem anderen Krystallsystem angehörend mit den triklinen Feldspathen isomorphe Mischungen nicht eingehen könne. Die sehr geringen Mengen Kalium in den Kalknatronfeldspathen machten indessen den Nachweis der Einwachsungen des Orthoklases, wie dies in der Albit-Orthoklasreihe (sog. Perthit) gelang, nicht möglich.

Wie sehr sich auch die Rechnung in allen Stücken mit der Beobachtung in Uebereinstimmung zeigte und wie einfach sich dadurch die Feldspathfrage löste, blieb die Theorie des Herrn Tschermak nicht unangefochten. Namentlich war es Herr A. Streng, welcher abweichende Anschauungen kund gab und bei Anerkennung der Plagioklase als Mischungen sie in anderer Weise deuten wollte. Er versuchte hierfür die schon zu jener Zeit längst der Vergessenheit anheim zu fallen verdienende Lehre Th. Scheerer's vom polymeren Isomorphismus heranzuziehen und derselben zu neuer Bedeutung zu verhelfen. Nicht Albit und Anorthit betrachtete er als sich mischende Körper, sondern nahm polymer isomorphe Substitutionen nach dem Princip der Aequivalenz an: Ca durch Na_2, $\overset{II\,III}{R}Al_2$ durch $\overset{IV}{Si_2}$, folglich auch Ca_2Al_2 durch Na_2Si_2, Ca_3Al_2 durch Na_4Si_2, $Ca_{3/2}Al_2$ durch $NaSi_2$ u. s. w. Die auf dieser Grundlage angestellten Berechnungen lieferten für die Tschermak'sche Theorie kein günstiges Ergebniss, weil dabei die gegenseitige Abhängigkeit der relativen Atomanzahl jedes der Elemente nicht genügend berücksichtigt wurde. Herr

---

[1]) Die in Anwendung kommenden Formeln sind: für das specifische Gewicht der Mischung: $S = \frac{n\,Ab + o\,An}{n\,V + o\,V'}$ und für die Winkelwerthe derselben: $W = \frac{w\,n\,V + w'\,o\,V'}{n\,V + o\,V'}$. Die Bezeichnungen n, o sind die Verhältnisszahlen der Mischung, w und w' die correspondirenden Winkel und V, V' die Molekularvolume der beiden Endglieder. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1868. Suppl. 6, 188.

Rammelsberg, welcher sich von vornherein[1]) der neuen Theorie anschloss, ist für dieselbe dann auch gegen die Ausstellungen des Herrn Streng aufgetreten[2]) und hat damit wohl endgültig alle vom chemischen Standpunkte aus erhobenen Bedenken beseitigt, zumal ihr auch von einem anderen höchst angesehenen Chemiker, Herrn Bunsen, aufrichtige Anerkennung gezollt wurde. Denn diejenigen Einwände, welche G. vom Rath[3]) vom chemischen Standpunkte aus geltend zu machen versuchte, indem er einen natriumfreien Labrador gefunden zu haben glaubte, brachen mit der Erneuerung der Analyse zusammen[4]). Aber auch vom geometrischen Gesichtspunkte aus machte derselbe Forscher Opposition gegen die neue Theorie, indem er erstens die grössere Annäherung der Winkelwerthe eines von ihm untersuchten vesuvischen Oligoklas zum Anorthit, als zum Albit hervorhob, „wenn überhaupt von einer Beziehung der fundamental verschiedenen Systeme des Albits und Anorthits die Rede sein kann“ [5]); dann aber betonte er die widersinnige Neigung der Fläche P (001) an den Krystallen der beiden von der Theorie als Endglieder der Plagioklasreihe angesehenen Verbindungen und sah beide Umstände als gegen die isomorphe Mischbarkeit, ja gegen die Isomorphie von Albit und Anorthit überhaupt sprechend an. „Ueberhaupt“, sagt vom Rath, „ist nicht recht einzusehen, wie man sich eine Vermittelung der Formen des Anorthits und Albits denken solle. Zwischen den beiden widersinnig geneigten P-Flächen würde die monokline Stellung des P beim Orthoklas zu setzen sein“, und fügt hinzu „und jedenfalls dieser letztere dem Albit in seiner Form näher verwandt erscheinen, als der Albit dem Oligoklas oder Anorthit“. Die „widersinnige Neigung“ und mit ihr die nach vom Rath „fundamentale Verschiedenheit“ lässt sich, wie Herr Tschermak richtig hervorhob, durch Drehung um die in der Fläche (100) liegende Normale zur Verticalaxe[6]) aufheben; und es bieten dann die Plagioklase vergleichbare Winkel, welche, wenn sie auch für γ diesseits und jenseits des übrigens principiell durchaus unwesentlichen Werthes von 90^0 liegen, keine grössere Differenzen darbieten, als irgend welche andere für isomorph geltende Körper, nämlich beiläufig 3^0. Leider dauerte die Polemik dennoch weiter[7]), bis sie schliesslich mit einem ihm für immer zur Ehre gereichenden Geständniss G. vom Rath's endete[8]), dass ihn fortgesetzte Untersuchungen „zu der Ueberzeugung geführt haben, dass die Tschermak'sche Theorie der chemischen Constitution der Kalknatronfeldspathe in der Natur begründet ist“. Allmählich scheinen

---

[1]) Pogg. Ann. 1865, **126**, 39 bis 56. „Die Ansicht Sartorius' ist principiell von derjenigen Tschermak's verschieden; letztere lässt sich durch die Thatsachen prüfen und diese Prüfung ist zu ihren Gunsten ausgefallen. Jene aber ist eine blosse Hypothese . . . Tschermak dagegen zeigt, dass die Zusammensetzung aller Zwischenglieder von dem Verhältniss des Natrons zum Kalk abhängt. Auch Hermann hat ähnliche hypothetische Ansichten aufgestellt . . . Erst Tschermak hat das Verdienst, die factische Abhängigkeit des Säuregehaltes von dem Verhältniss der beiden Basen hervorgehoben zu haben“; l. c. S. 52. — [2]) Zeitschr. d. geol. Ges. 1866, **18**, 200 bis 231. — [3]) Pogg. Ann. 1869, **136**, 424. — [4]) Tschermak, Wien. Akad. Sitzungsb. 1869, **60**, Abth. 1, 145 und erweitert in Pogg. Ann. 1869, **138**, 162. G. vom Rath, Pogg. Ann. 1869, **138**, 171. Tschermak, Wien. Akad. Sitzungsb. 1869, **60**, Abth. 1, 921. — [5]) Pogg. Ann. 1869, **138**, 483. — [6]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1869, **60**, Abth. 1, 915 und auszugsweise Pogg. Ann. 1871, Erg.-Bd. **5**, 174. — [7]) Pogg. Ann. 1871, Erg.-Bd. **5**, 432 (vom Rath); ibid. 1871, **143**, 461. — [8]) Ibid. 1872, **144**, 219.

die geometrischen Bedenken bei ihm ebenfalls erschüttert worden zu sein, in Folge der Untersuchungen von Herrn P. Groth über die Beziehungen der Winkelwerthe der Mischungen zu denjenigen der Componenten. Inzwischen hatte auch Herr Streng [1]) einige seiner Annahmen aufgegeben, namentlich die Vertretung von Na_2 und Ca auch in den Endgliedern der Plagioklasreihe. So stand endlich nach achtjährigen Angriffen und einer tapferen Vertheidigung von Seiten ihres Schöpfers die Tschermak'sche Theorie siegreich da und nur noch wenige Forscher hielten es für ihre Pflicht, schmollend in der Opposition zu verbleiben.

Während Herr Tschermak durch seine Untersuchungen die geometrischen und chemischen Eigenschaften der Feldspathe und von den physikalischen das specifische Gewicht in das Bereich seiner Untersuchungen zog und die Continuität derselben in den Plagioklasen nachwies, war es Max Schuster vorbehalten, in seiner berühmten Arbeit „Ueber die optische Orientirung der Plagioklase“ [2]) in eine andere Klasse physikalischer Erscheinungen Klarheit zu bringen. Durch umfassende, mit staunenswerther Sorgfalt durchgeführte Beobachtungen gelangte er zum Ergebniss „dass die Kalknatronfeldspathe auch in optischer Beziehung eine analoge Reihe bilden, wie nach allen ihren übrigen Eigenschaften, und dass jedem bestimmten Mischungsverhältnisse der Grenzglieder auch ein bestimmtes optisches Verhalten zu entsprechen scheint, welches demgemäss bald mehr an den Albit, bald mehr an den Anorthit erinnert“ (l. c. S. 237). Er construirte auf Grund seiner Beobachtungen eine empirische Curve der Auslöschungsschiefen auf $P(001)$ und $M(010)$ gegen die Kante PM und zeigte, dass ihr Verlauf ein regelmässiger, von der chemischen Beschaffenheit der Mischung abhängiger sei. Ebenso stellte er den Weg fest, welchen die Mittellinien $\mathfrak{c}$ und $\mathfrak{a}$ des Albits durchlaufen müssen, um durch die Lagen bei allen intermediären Gliedern der Reihe hindurch zu derjenigen Richtung zu gelangen, welche sie beim Anorthit einnehmen. Hierzu dienten ihm Beobachtungen an Platten nach P und M in convergentem polarisirtem Licht. — „Damit die optische Orientirung des Albites in diejenige des Anorthites übergehe, muss nicht allein $\mathfrak{c}$ des Albites in der Zone PM nach aufwärts wandern, bis sie mit $\mathfrak{c}$ des Anorthites zusammenfällt, sondern auch gleichzeitig die Axenebene um dieselbe Mittellinie eine derartige Drehung ausführen, dass auch $\mathfrak{a}$ des Albites in jene Position geräth, welche $\mathfrak{a}$ des Anorthites inne hat. Dieses Wandern der beiden Mittellinien, wenn man vom Albit zum Anorthit fortschreitet, findet wirklich statt“ (l. c. S. 245; vergl. Fig. 7 a. f. S).

Die Tabelle der Auslöschungsschiefen auf P und M, welche Schuster zunächst gab, wurde in Folge einer eingehenden theoretischen Untersuchung des Herrn Mallard [3]) etwas modificirt und veranlasste Schuster zur Durchführung einer neuen Berechnung [4]). Die

---

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1871, 598 bis 616 und 715 bis 731. — [2]) Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1880, 3, 117 bis 284. Einen Auszug dieser seiner umfangreichen, umfassendes Material enthaltenden Arbeit gab der Verfasser vorher in Wien. Akad. Sitzungsber. 1879, 80, Abth. 1, 192. In der erstgenannten Arbeit findet sich auch eine „historische Uebersicht“, in welcher die Litteratur über die Feldspathe eingehend und kritisch besprochen ist. Vergl. auch das vorzügliche Referat des Herrn Bücking in Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 419. — [3]) Bull. soc. minér. de Fr. 1881, 4, 96. — [4]) Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1882, 5, 189.

Resultate dieser letzteren sind in nebenstehender Tabelle wiedergegeben, in welcher die Werthe unter *Ap* und *Am* die durch Rechnung erhaltenen Auslöschungswinkel auf *P*(001) bezw. auf *M*(010) und unter *Ap'* und *Am'* die entsprechenden beobachteten Werthe bedeuten. Zur Erläuterung dessen, was unter einem + bezw. — Winkel gemeint ist, möge die Copie einer von Schuster gegebenen Figur (Fig. 8) dienen.

Fig. 7.

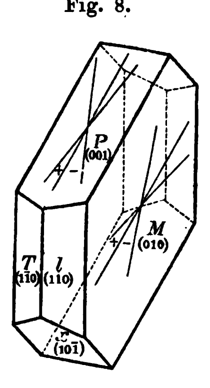


Fig. 8.

Zu der beistehenden Tabelle sei noch bemerkt, dass *Ap* und *Am* für Albit zur Zeit, als sie berechnet wurden, durch keine Beobachtungen an einem durchaus reinen Albit unterstützt werden konnten. Erst später lernten Baerwald[1]) und Schuster[2]) in dem Albit vom Kasbék in der Kaukasuskette das Mineral in seiner reinsten Varietät kennen und bestimmte der letztgenannte Forscher an demselben $Ap_1 = + 4^0 12'$ und $Am_1 = 18^0 44'$, in vorzüglicher Uebereinstimmung mit den theoretischen Werthen.

Mit dem Nachweis auch der optischen Continuität in der Plagioklasreihe fiel endgültig der Begriff der früheren Species Oligoklas, Andesin, Labrador, Bytownit, wenn es sich auch nicht leugnen lässt, dass die Mehrzahl der genauer untersuchten Plagioklase allem Anscheine nach eine Neigung besitzen, sich gewissen Mischungsverhältnissen zu nähern, die sich gewissermaassen als molekulare Gleichgewichtscentren betrachten lassen, um welche sich Mischungen gruppiren, ohne diese Lage nothwendigerweise erreichen zu brauchen. — Behält man indessen die alten Namen, so bekommen dieselben nach der gegenwärtigen Auffassung eine andere Bedeutung und lassen sich für gewisse Mischungsintervalle zwischen Albit und Anorthit verwenden. Nach Schuster bedeutet z. B.:

Oligoklasalbit:	die Mischung		$Ab_6 An_1$,		
Oligoklas:	das	Intervall	$Ab_5 An_1$	bis	$Ab_2 An_1$,
Andesin:	„	„	$Ab_3 An_2$	„	$Ab_4 An_3$,
Labradorit:	„	„	$Ab_1 An_1$	„	$Ab_1 An_2$,
Bytownit:	„	„	$Ab_1 An_3$	„	$Ab_1 An_6$.

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 48. — [2]) Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1886, 7, 373.

Mischungsformel	Molekular-Procent Anorthit	Ap	Ap_1	Fundort	Am_1	Am
Ab	0,00	+ 4° 30′	+ 3° 40′ bis + 3° 54′	Schmirn, Fusch	+ 17° 35′ bis + 17° 54′	+ 19° 0′
$Ab_{12}An_1$	7,69	+ 3° 38′	—	—	—	+ 15° 35′
Ab_8An_1	11,11	+ 3° 12′	—	—	—	+ 13° 49′
Ab_6An_1	14,28	+ 2° 45′	+ 2° 3′ bis + 2° 37′	Sobboth, Wilmington	+ 11° 13′ bis + 11° 36′	+ 11° 59′
Ab_5An_1	16,66	+ 2° 25′	—	—	—	+ 10° 34′
Ab_4An_1	20,00	+ 1° 55′	+ 2° 5′	Ytterby, Arendal	+ 7° 0′ bis + 9° 6′	+ 8° 17′
Ab_3An_1	25,00	+ ° ′	+ 1° 10′	Tvedestrand	+ 3° 54′	+ 4° 36′
Ab_2An_1	33,33	— 0° 35′	—	—	—	— 2° 15′
Ab_3An_2	40,00	— 2° 12′	— 2° 19′	St. Raphael	— 3° 36′ bis — 8° 0′	— 7° 58′
Ab_4An_3	42,35	— 2° 58′	—	—	—	— 10° 26′
Ab_1An_1	50,00	— 5° 10′	— 5° 12′ bis — 5° 24′	Labrador	— 17° 28′ bis — 21° 23′	— 16°
Ab_5An_6	54,55	— 6° 50′	— 6° 42′ bis — 6° 54′	Kámenuoi-Brod	— 20° 3′	— 19° 12′
Ab_3An_4	57,15	— 7° 53′	—	—	—	— 20° 52′
Ab_1An_2	66,66	— 12° 28′	—	—	—	— 26°
Ab_1An_3	75,00	— 17° 40′	— 14° 30′ bis — 20° 0′	Närödal	— 28° 0′ bis — 0′	— 29° 28′
Ab_1An_4	80,00	— 21° 5′	—	—	—	— 31° 10′
Ab_1An_5	83,33	— 23° 37′	—	—	—	— 32° 10′
Ab_1An_6	85,71	— 27° 33′	—	—	—	— 33° 29′
Ab_1An_8	88,88	— 28° 4′	—	—	—	— 33° 40′
Ab_1An_{11}	91,83	— 30° 23′	—	—	—	— 34° 19′
An	100,00	— 37°	— 36° 0′ bis — 42° 0′	Somma, Pesmeda	— 37° 0′ bis — 43° 0′	—

Dass indessen diese Eintheilung eine mehr oder weniger willkürliche ist, liegt auf der Hand, ebenso dass man noch viel mehr Reihen unterscheiden könnte.

Schon von Herrn Tschermak (S. 277) wurde auf die Gegenwart des Kaliums in plagioklastischen Feldspathen hingewiesen. Dieselbe ist seither in vielen Fällen bestätigt worden. Während aber der genannte Forscher diese Thatsache durch Verwachsung mit Adular zu erklären suchte, „da die Verbindung $K_2 Al_2 Si_6 O_{16}$ bisher noch nicht in der triklinen Form des Albites beobachtet worden ist“ [1]), bedürfen wir dieses Ausweges nicht mehr, da inzwischen Herr Des Cloizeaux [2]) einen solchen triklinen Kalifeldspath, den Mikroklin, entdeckt hat. Die Aufgabe, die physikalischen Eigenschaften der Mischungen aus drei Componenten abzuleiten, stellt sich natürlich schwieriger heraus, denn es handelt sich nicht mehr um eine Curve, sondern um eine Fläche [3]).

Wenn nach dem Vorstehenden nicht gezweifelt werden darf, dass in der Feldspathgruppe und speciell in den Plagioklasen eine der schönsten und typischsten Mischungsreihen, die unter den Mineralen gefunden werden können, vorliegt, so entsteht doch die Frage, ob auch alle reinen Glieder der Reihe und ihre Mischungen als „isomorphe“ betrachtet werden dürfen. Herr Retgers ist zwar der Ansicht, dass „zwei Substanzen nur dann wirklich isomorph sind, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle continuirliche Functionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden“ [4]), ja er giebt diese Definition im Anschluss an die Besprechung der Plagioklase. Es ist indessen vielleicht gestattet, wohl eine Continuität in den Eigenschaften der Mischungen als nothwendige Bedingung für isomorphe Körper anzusehen, jedoch nicht umgekehrt auf Grund der Continuität auf Vorhandensein von Isomorphie zu schliessen. Verlangt man von isomorphen Körpern ausser der Mischbarkeit in unbeschränkten Verhältnissen und der Continuität der physikalischen Eigenschaften in der Mischungsreihe noch Analogie in der chemischen Zusammensetzung, so sind die Feldspathe, mit Ausnahme der chemisch gleich beschaffenen Glieder Mikroklin und Albit, eben keine isomorphen Körper, sondern solche, die im Verhältniss der Morphotropie zu einander stehen, versehen mit derjenigen morphologischen Eigenschaft, welche Herr Brögger treffend als Persistenz des Krystalltypus bezeichnet. — Man muss doch principiell unterscheiden zwischen analoger und nicht analoger Zusammensetzung, und mag man die Formeln des Albits und Anorthits noch so sehr auf einander „zurückführen“, abweichend bleiben sie trotzdem. Es sind Körper von gleichem krystallographischen, keinesfalls aber gleichem chemischen Typus. Sie können daher, sofern sie nicht nach beiden Richtungen hin analog sind, nicht mit solchen Substanzen in eine Klasse geworfen werden, welche jenen Bedingungen durchaus genügen. Ebenso wenig können andererseits Verbindungen als isomorph gelten, welche zwar durchaus demselben chemischen

---

[1]) Pogg. Ann. 1869, 138, 164. — [2]) Ann. chim. phys. 1876 [5], 9, 433. — [3]) Einer mündlichen Mittheilung des Herrn J. W. Retgers zufolge, hat derselbe sich mit diesem Problem beschäftigt und es gelöst. Es ist zu hoffen, dass der ausgezeichnete und scharfsinnige Haager Forscher die Ergebnisse seiner Untersuchung den Fachgenossen nicht vorenthalten wird. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 552.

...prechenden Stellen von
...mischen Function selbst
...z. B. Na und K, Ca und
...chieden Recht gegeben
...über Siderit ($FeCO_3$),
...ieht[1]). Freilich liefern
... nach dem genannten
...eich zusammengesetzten
...her wohl Aehnlichkeiten
...r weichen sie von ihnen
...n unstatthaft erscheinen
...r wohl charakterisirten
...ogenste Zeug sein, aus
...g in eine gemeinsame
... untergebracht werden,
...schaffen.

...als morphotrope Körper
...schungen" betrifft, so
...ruck gebracht: Herrn
...das Vorrecht[2]). Später
... ähnliche Ansichten ge-
... Herr Hintze, welcher
...er Pyroxene und andere
...m unabhängig von den
...auch Herr Tschermak
...ten Lehrbuches in dem-
...nen Grad und die ver-
...weist, welche verschie-
...eselbe Grundverbindung

...h auffassen die Minerale
...onit $Ca_4 Al_6 Si_6 O_{25}$ und
...e mit den Endgliedern
...$R_2 Si_3 O_{12}$[7]), der Pryoxen-
... Zeolithen die Gruppen
...ache liegt aber fast bei
...ei derjenigen des Feld-
... bekannt, sondern auch
...t sind und ihre Existenz
...e beruht[8]).

...ischen Etagen 2 und 3 im
...usführlicher in Zeitschr. f.
...Stellen des zweiten Theiles
...matitgänge etc.", welches
... Habilitations-Vorlesung,
...1884, 41, 261. — [6]) Lehrb.
...Akad. Sitzungsb. 1883, 88,
...1884, 2, 143. — [8]) Nicht
...llgemeinerung eines ge...
...1884, 2, 67), wenn es

Dass morphotrope Mischungen auch bei künstlich dargestellten Verbindungen vorkommen, lehren mehrere Beispiele. Vor allen anderen sind hier die wichtigen Untersuchungen des Herrn O. Lehmann[1]) zu erwähnen, welcher directe Versuche über die Mischbarkeit einiger Derivate des Succinylobernsteinsäureesters anstellte. Schon der Darsteller derselben, Herr F. Herrmann[2]), hatte auf ihre eigenthümliche Mischbarkeit aufmerksam gemacht, doch vermochten die goniometrischen Untersuchungen einen Unterschied in den Winkelwerthen der Krystalle der reinen Verbindungen und ihrer Mischungen nicht nachzuweisen und nur Herrn Lehmann gelang es mit Hülfe seiner feinen mikroskopischen Methode, die Richtigkeit der Ansicht des Herrn Herrmann unwiderleglich zu bestätigen. Er studirte ausserdem noch weitere von den Herren Herrmann und Hantzsch[3]) dargestellte Verbindungen, sowie ihre Mischkrystalle. Im Anschluss daran untersuchte Herr Muthmann[4]) noch einige Abkömmlinge desselben Esters, von denen zwei ebenfalls Mischkrystalle lieferten. Die in Betracht kommenden Körper nebst ihren heteromorphen Modificationen sind folgende:

Chinondihydroparadicarbonsäureester = p-Dioxyterephtalsäureester (C) $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_2$,
a) rhombisch, grün, stabil; b) triklin, farblos; c) triklin, grün; b und c ähnlich im Habitus.

Succinylobernsteinsäureester = p-Dioxyhydroterephtalsäureester (S) $C_6H_6O_2(CO_2C_2H_5)_2$,
triklin, grün, ähnlich Cb und Cc.

Dioxychinonparadicarbonsäureester (D) $C_6O_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$,
a) monoklin, labil, grün; b) triklin, stabil, grün. Db ähnlich Cc und S.

Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester = Tetraoxyterephtalsäureester (T) $C_6(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$,
triklin, pleochroïtisch, rothgelb und citronengelb.

Diimid des Succinilobernsteinsäureesters (DS) $C_6H_4(NH)_2(CO_2C_2H_5)_2$,
hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch.

p-Diamidoterephtalsäureester (DT) $C_6H_2(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_2$,
a) hexagonal-rhomboëdrisch; b) monoklin.

---

auch nicht bestreiten lässt, dass es mehr als unwahrscheinlich wäre, wenn eine einzige Gruppe von Mineralen eine Gesetzmässigkeit darböte, welche ohne Analogie dastünde. — [1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, 1, 15 und 49; Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 341; Molekularphysik (1888) 1, 469. — [2]) Habilitationsschrift, Würzburg 1881; Chem. Ges. Würzb. 15. Bericht (Sommer 1881), S. 9; 16. Bericht (Winter 1881/82), S. 4; Ber. chem. Ges. 1886, 19, 2229 und 2235. — [3]) Herrmann und Hantzsch, Ber. chem. Ges. 1887, 20, 2801. — [4]) Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 60.

Von Mischkrystallen wurden beobachtet:

C und S: a) rhombisch wie C; b) triklin wie S. In a Minimalgehalt an C ist: 2 C : 1 S; in b Maximalgehalt an C ist: 1 C : 8 S.
D und C: triklin, röthlichgelbgrün, ähnlich D und C c;
D und S: triklin, grün, ähnlich den reinen Verbindungen;
T und S: triklin wie S (?);
T und C: rhombisch, goldgelb;
T und D: triklin, braun;
DT und DS: a) trapezoëdrisch-tetartoëdrisch; b) rhomboëdrisch.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass auch bei morphotropen Mischungen nur die Formen von gleichem oder ähnlichem Typus sich mischen, was namentlich deutlich hervortritt, wenn die eine oder beide Substanzen polymorph sind. Darin ähneln diese Mischungen denjenigen isodimorpher Körper. Ob hier die Mischungen in allen Verhältnissen, also unbeschränkt stattfinden, ist bis auf den Fall von C und S, welche in ihrer Mischungsreihe eine Lücke aufweisen, anscheinend nicht näher geprüft worden. In Betreff der a-Modification von DT + DS bemerkt Herr Muthmann: „Die Molekeln der rhomboëdrisch krystallisirenden Substanz (DTa) vermögen sich also in die tetartoëdrischen Krystalle (DS) einzulagern, ohne dass sie eine wesentliche Aenderung oder Störung in der Krystallform hervorbringen.“ Und bei der b-Modification kommt er zum Schluss: „Wenn Molekeln von dem tetartoëdrisch krystallisirenden Imid in die rhomboëdrischen Krystalle der Amidoverbindung eingelagert sind, so ist in Bezug auf die Endflächen die Symmetrie in bedeutendem Maasse gestört; und zwar geht aus den für die Polkantenwinkel gefundenen Werthen hervor, dass die Molekeln eine Lage zu einander anzunehmen streben, welche der Structur eines monoklinen Krystalles entspricht.“

Auch weitere Beobachtungen über interessante Fälle von Mischbarkeit morphotroper Körper verdanken wir Herrn Muthmann[1]). Dieselben beziehen sich auf Derivate der Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. Dimethylester, $C_6H_4(CO_2.CH_3)_2$ rhomb. 0,8428:1:3,0826
2. $\Delta^{1,4}$-Dihydrodimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$ monokl. 2,7817:1:1,5478 $\beta = 105^0 46'$
3. $\Delta^{1,3}$- „ „ „ 2,2408:1:3,5907 $\beta = 92^0 47'$

Es entstehen Mischkrystalle zwischen 1 und 2, welche in ihren geometrischen Eigenschaften sich dem letzteren nähern; ebenso zwischen 2 und 3 und zwar in zwei Formen, bald 2, bald 3 nahestehend, während die reinen Körper selbst nur entfernte morphotropische Beziehungen, welche in der Aehnlichkeit der Winkel in der einen oder anderen Zone ihren Ausdruck finden, aufweisen. Mischkrystalle erhielt derselbe Forscher ferner von:

p-Diamidopyromellithsäuretetraäthylester, $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$
monoklin 0,6695 : 1 : 0,6569 $\beta = 118^0 43'$

und

p-Dioxypyromellithsäuretetraäthylester, $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$
monoklin 2,3875 : 1 : 3,0602 $\beta = 115^0 24'$ (1. Modif.)

und zwar in einer dem zweiten Körper nahezu gleichen Form.

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 460 und 1891, **19**, 357.

Auffallend ist, dass die sich mischenden Körper kaum merkliche geometrische Analogieen aufweisen. In den von Herrn Lehmann (S. 284) beschriebenen Fällen lässt sich die Erscheinung auf die Polymorphie der einen oder beider Verbindungen zurückführen, doch ist es immerhin bemerkenswerth, dass in manchen Fällen Abkömmlinge solcher in ihren stabilen Formen durchaus nicht vergleichbaren, aber dennoch Mischkrystalle liefernden Körper geometrische Beziehungen aufweisen, welche an Isomorphie grenzen, ja gar anscheinende Identität zeigen. Für den ersten Fall führt Herr Muthmann unter Anderem das Beispiel der beiden in ihren Formen wie ihrem Habitus einander durchaus gleichenden Verbindungen an:

Diacetyl-p-dioxyterephtalsäureester, $C_6H_2(C_2H_3O)_2(CO_2C_2H_5)_2$
monoklin 1,9292 : 1 : 1,2037 $\beta = 108^0\,59'$

Diacetylsuccinylobernsteinsäureester, $C_6H_4(C_2H_3O)_2(CO_2C_2H_5)_2$
monoklin 1,9771 : 1 : 1,2240 $\beta = 110^0\,12{,}5'$

Als Beispiel für den zweiten Fall dienen die Baryumsalze der Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure und der drei Dihydroterephtalsäuren $\Delta^{1,3}$, $\Delta^{1,4}$ und $\Delta^{1,5}$, von denen dem ersteren die Formel $C_8H_8O_4Ba.4H_2O$ (oder $3^1/_2\,H_2O$?), den drei letzteren $C_8H_6O_4Ba.4H_2O$ zukommt. Die Constanten, bezw. vergleichbaren Winkelwerthe sind folgende:

			$011.0\bar{1}1$	$110.1\bar{1}0$	110.011
Ba-Salz der Δ^1 -Tetrahydrosäure	rhomb.	0,3156:1:0,3487	38°42′	35° 2′	84°16′
„ „ $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure	„	0,3170:1:0,3445	38° 1′	35°11′	84°22′
„ „ $\Delta^{1,5}$- „	„		38°48′	35°24′	84°12′

Für das Salz $\Delta^{1,4}$ giebt Herr Muthmann nur die Bemerkung des Herrn Haushofer wieder, dass die Krystalle desselben in der Form mit denjenigen des Salzes $\Delta^{1,5}$ „vollständig übereinstimmen“ [1]).

Aus allen diesen Thatsachen gelangt Herr Muthmann zu dem Ergebniss, es sei wohl möglich, dass (z. B. bei den Dihydroterephtalsäureestern) die chemischen Molekeln zweier Substanzen sich beim Krystallisiren zu verschieden grossen physikalischen Molekeln zusammenfügen und in Folge dessen die Krystalle in ihren Eigenschaften total verschieden sein und keine Beziehungen zu einander zeigen werden; trotzdem sind aber die chemischen Molekeln einander so ähnlich, dass die verschiedenen Substanzen in ihren physikalischen Molekeln einander ersetzen können [2]). Es sei dabei nicht nöthig, dass die einzelnen Körper polymorph sind, dass der eine Körper unter gewissen Bedingungen in einer Form auftreten könne, welche der des zweiten ähnlich ist, und umgekehrt.

---

[1]) Die Angaben des Herrn Haushofer sind mir im Original nicht zu Gesicht gekommen. Nach den Andeutungen des Herrn Muthmann (Zeitschr. f. Kryst. 1891, **19**, 357) scheinen dieselben in einer chemischen Arbeit des Herrn Herb, über deren Publicationsort weiter nichts angeführt ist, erschienen zu sein. — [2]) Diese Hypothese, dass die Mischung innerhalb der physikalischen Molekel stattfindet, rührt von Herrn A. Fock her. Vergl. dessen Einleitung in die chemische Krystallogr. Leipzig 1888, S. 83 bis 91. Eine ähnliche Ansicht sprach auch Herr Lehmann (Zeitschr. f. phys. Chemie 1887, **1**, 18) aus, indem er eine Klasse von „physikalisch morphotropen“ Körpern anzunehmen geneigt ist.

Herr Muthmann schlägt vor, diese Erscheinung mit dem Namen Symmorphismus zu belegen. „Symmorph wären dann solche Substanzen, welche, obwohl sie keine Aehnlichkeit in der Krystallform aufweisen, dennoch Mischkrystalle zu bilden im Stande sind“ (l. c. S. 365).

Beziehungen zwischen Doppelsalzen und ihren Componenten.

Verbindungen nach festen Verhältnissen und Mischungen mit veränderlicher Zusammensetzung unterscheiden sich, wie bekannt, wesentlich dadurch, dass die physikalischen Eigenschaften der ersteren nicht aus denjenigen der Componenten ableitbar sind, während sich die Mischungen durch den additiven Charakter all ihrer physikalischen Eigenschaften auszeichnen. Das specifische Gewicht, der Schmelzpunkt einer Verbindung und ihrer Bestandtheile sind unabhängige Grössen. In gewissen Fällen lassen sich indessen im Doppelsalze Anklänge an die Componenten, ja so weit gehende Aehnlichkeiten erkennen, dass bei manchem Beobachter das Bestreben geweckt wurde, auch die Eigenschaften des Doppelsalzes aus denen seiner Bestandtheile in derselben Weise abzuleiten, wie dies bei Mischkrystallen geschehen kann. Die hauptsächlichsten Analogieen zwischen einem Doppelsalz und seinen Componenten ergeben sich in ihren geometrischen Eigenschaften: es kommen zwischen ihnen vielfach morphotrope Beziehungen zum Vorschein, welche allem Anscheine nach sich um so deutlicher bekunden, je grösser die Neigung der Componenten ist, neben dem Doppelsalze noch Mischungen zu liefern, die ein molekulares Gleichgewicht in einem einfachen oder einem rationalen Verhältniss erstreben.

Herr Retgers hat durch seine Untersuchungen gezeigt (S. 195), dass wahrscheinlich alle isodimorphen Mischungen durch eine Lücke unterbrochene Reihen liefern und dass bei vielen eine bestimmte Stelle der Lücke von einem Doppelsalz eingenommen wird, was namentlich in denjenigen Fällen deutlich hervortritt, bei welchen die Mischbarkeit der Componenten eine sehr beschränkte ist. Derselbe Forscher hat dann auch in mehreren wichtigen Arbeiten[1]) die geometrischen und physikalischen Beziehungen zwischen Doppelsalzen und ihren Componenten zum Gegenstande seiner Studien gemacht und durch eine Reihe von Beispielen sowohl aus dem Bereich der Minerale als auch der Erzeugnisse der Laboratorien illustrirt.

Bei beschränkter Mischbarkeit bilden Doppelsalze: KNO_3 und $AgNO_3$; K_2SO_4 und Na_2SO_4; $CaCO_3$ und $MgCO_3$ bezw. $FeCO_3$; ähnliche Verhältnisse herrschen auch in der Pyroxen-, der Olivin- und der Pyritgruppe und überall lässt sich Isodimorphie annehmen. Die geometrischen Constanten lassen durchweg morphotrope Beziehungen zwischen dem Doppelsalz und wenigstens einer der Componenten erkennen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 608; ibid. 1890, **6**, 205 und 227; N. Jahrb. f. Miner. 1891, **1**, 132. Vergl. auch desselben Forschers Gedankenaustausch mit Herrn R. Brauns, ibid. 1892, **1**, 210.

KNO_3 und $AgNO_3$:

I	II	III
KNO_3, rhombisch 0,5910 : 1 : 0,7010	$KAg(NO_3)_2$, monoklin 1,6603 : 1 : 1,4098 $\beta = 97^0\ 47'$[1])	$AgNO_3$, rhombisch 0,943 : 1 : 1,3697

K_2SO_4 und Na_2SO_4:

I	II	III
K_2SO_4, rhombisch 0,5727 : 1 : 0,7464	$K_3Na(SO_4)_2$, hexagonal 1 : 1,2879	Na_2SO_4, rhombisch 0,4734 : 1 : 0,8005

I und II sind morphotrop, III krystallographisch unabhängig.

Calcitgruppe:

I	II	III
Hexagonal-rhomboëdrisch	Hexagonal-rhomboëdrisch tetartoëdrisch	Hexagonal-rhomboëdrisch
$CaCO_3$, Calcit, nur isomorph mit den labilen rhomboëdrischen Carbonaten von Sr, Ba und Pb, nicht mit denen der Mg-Zn-Gruppe.	$CaMgC_2O_6$, Dolomit $CaFeC_2O_6$ $CaMnC_2O_6$	$MgCO_3$, Magnesit $FeCO_3$, Siderit $MnCO_3$, Rhodochrosit $ZnCO_3$, Smithsonit

Alle drei Gruppen morphotrop.

Pyroxengruppe:

I	II	III
Monoklin $CaSiO_3$, Wollastonit	Monoklin $CaMgSi_2O_6$, Diopsid $CaFeSi_2O_6$, Hedenbergit	Rhombisch $MgSiO_3$, Enstatit $(Mg, Fe)SiO_3$, Hypersthen

II und III sind morphotrop, I ist krystallographisch unabhängig.

---

[1]) Bei Herrn Friedländer, welcher dieses Doppelsalz zuerst krystallographisch untersuchte (Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 215), ist das angegebene Axenverhältniss falsch. Herr Negri (Riv. di miner. 1891, 11, 51) wies darauf hin und gab die hier wiedergegebenen, auch von mir genau befundenen Werthe. Vergl. Russel and Maskelyne, Proceed. Roy. Soc. 1877, 26, 357 und auszugsweise im Journ. chem. Soc. 1877, 32, 843, wo das Doppelsalz zuerst beschrieben worden ist. Die Angabe der geometrischen Constanten ist darin richtig.

Olivingruppe:

I	II	III
Ca_2SiO_4, unbekannt	Rhombisch $CaMgSiO_4$, Monticellit	Rhombisch Mg_2SiO_4, Forsterit $(Mg, Fe)_2SiO_4$, Olivin Fe_2SiO_4, Fayalit

II und III sind morphotrop.

Markasitgruppe:

I	II	III
Rhombisch FeS_2, Markasit	Rhombisch $FeSAs$, Arsenkies $CoSAs$, Glaukodot $NiSAs$, Wolfachit	Rhombisch $FeAs_2$, Löllingit $CoAs_2$, Safflorit $NiAs_2$, Rammelsbergit

I und II sind morphotrop, III krystallographisch unabhängig.

Pyritgruppe:

I	II	III
Regulär-pentagonal FeS_2, Pyrit	Regulär-pentagonal $CoSAs$, Cobaltin $NiSAs$, Gersdorffit $NiSSb$, Ullmannit	Regulär-pentagonal (?) $CoAs_2$, Smaltin $NiAs_2$, Chloantit

Alle drei Gruppen morphotrop.

Noch merklicher als in geometrischer Beziehung weicht das Doppelsalz in seinem physikalischen Verhalten von dem der Componenten ab. So liegt nach Herrn Retgers der Schmelzpunkt von KNO_3 bei 350° C., von $AgNO_3$ bei 198° C. und von $KAg(NO_3)_2$ schon bei 125° C. Aehnlich verhalten sich die angeführten Sulfate: K_2SO_4 sowohl, als auch Na_2SO_4 sind erst bei Weissgluth schmelzbar, während $K_3Na(SO_4)_2$ verhältnissmässig leicht schmilzt. Das specifische Gewicht des Doppelsalzes ist stets höher als dasjenige, welches sich ergeben müsste, wenn es aus den Componenten in gleicher Weise wie eine isomorphe Mischung entstünde, also additiven Ursprungs wäre. Es tritt also beim Doppelsalz eine Contraction der Molekel ein, was sich in einem der sogleich anzuführenden Fälle ganz besonders eclatant äussert, indem das specifische Gewicht des Doppelsalzes höher ist als dasjenige jeder der beiden Componenten. Die nachstehenden Beispiele sind wiederum Herrn Retgers entlehnt und entstammen seinen eigenen Bestimmungen. Die eingeklammerten Werthe sind unter Zugrundelegung der additiven Natur des Salzes berechnet und zeigen mit den beobachteten Werthen eine so weit gehende Differenz,

dass sie schon allein ausgereicht hätte, um eine Vereinigung von Doppelsalzen und Mischkrystallen für unannehmbar zu halten.

KNO_3	2,109		K_2SO_4	2,666	$CaCO_3$	2,712	
$AgNO_3$	4,352		Na_2SO_4	2,673	$MgCO_3$	3,017	
$KAg(NO_3)_2$	3,219 (3,116)	Differenz + 0,103	$K_3Na(SO_4)_2$	2,695	$CaMg(CO_3)_2$	2,872 (2,843)	Differenz + 0,029

Herr Brögger[1]) hat neuerdings gemeint, dass das specifische Gewicht eines Doppelsalzes genau oder fast genau dem arithmetischen Mittel der specifischen Gewichte der Componenten entspricht. Er führt an:

		Gefunden	Berechnet	Differenz
Trimerit,	$MnBeSiO_4$	3,474	3,475	— 0,001
Tephroït,	Mn_2SiO_4	3,95		
Phenakit,	Be_2SiO_4	3,00		
Barytocalcit,	$CaBa(CO_3)_2$	3,65	3,63	+ 0,02
Aragonit,	$CaCO_3$	2,94		
Witherit,	$BaCO_3$	4,32		
Dolomit,	$CaMg(CO_3)_2$	2,872	2,864	+ 0,008
Calcit,	$CaCO_3$	2,712		
Magnesit,	$MgCO_3$	3,017		
Glauberit,	$CaNa_2(SO_4)_2$	2,775	2,791	— 0,016
Anhydrit,	$CaSO_4$	2,897		
Thenardit,	Na_2SO_4	2,685		

Schon aus diesen Beispielen ersieht man, dass die von Herrn Brögger angedeutete Gesetzmässigkeit eine Gültigkeit nicht beanspruchen kann und die Uebereinstimmung in dem Falle des Trimerit wohl auf einem Zufall beruhen dürfte. Auch dürfte die Begründung, dass das specifische Gewicht einer Verbindung dem arithmetischen Mittel der specifischen Gewichte der Bestandtheile gleich sein soll, schwer fallen. Wäre eine solche Gesetzmässigkeit vorhanden, so müsste sie ja auch für binäre Verbindungen gelten, deren specifischen Gewichte als arithmetisches Mittel derjenigen der in ihr zusammentretenden Elemente anzusehen jedoch gewiss Niemandem einfallen wird. Bei Doppelsalzen mit genauer bestimmtem specifischem Gewicht trifft denn auch in der That die vermeintliche Abhängigkeit von den specifischen Gewichten der Componenten nicht zu. So ist bei:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
$KAg(NO_3)_2$	3,219	3,230	— 0,021
KNO_3	2,109		
$AgNO_3$	4,352		
$K_3Na(SO_4)_2$	2,695	2,668	+ 0,027
K_2SO_4	2,666		
Na_2SO_4	2,673		

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1891, **18**, 385, Text und Anmerkung.

An die soeben wiedergegebenen Thatsachen knüpft Herr **Retgers** folgende gewichtige Bemerkungen:

„Man hat bei all diesen Mineralien es immer als **Zufall** betrachtet, dass die übrigen Mischungen zwischen jedem der beiden einfachen Salze einerseits und dem Doppelsalz andererseits fehlen und angenommen, dass man später glücklicher sein und die fehlenden Mischungen auffinden werde. Dies ist aber nach meinem Dafürhalten unmöglich, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt. Die Doppelsalzbildung macht die Mischungen so zu sagen zur Unmöglichkeit: die chemische Attraction zwischen beiden Salzen erlaubt nicht, dass sie ruhig neben einander im Krystallgebäude auftreten können; sie vereinigen sich viel eher zu einem neuen chemischen Körper mit abweichenden Eigenschaften. Andererseits ist aber eine Kraft anwesend, welche verursacht, dass Moleküle einer instabilen Modification existiren können zwischen anderen stabilen Molekülen, wie z. B. die instabile rhombische Modification des Eisenvitriols in isomorpher Mischung mit Bittersalzkrystallen, ja sogar dass ein Körper wie $CuSO_4 . 7 H_2O$, der unter gewöhnlichen Umständen nicht vorkommt, in Mischung mit Bittersalz auftreten kann. Es scheint, dass, je weniger der labilen Modification in der Mischung vorhanden ist, um so hartnäckiger sie auftritt, so dass also viele stabile Moleküle ein einziges instabiles zwingen können zu bestehen, obwohl dies, in Freiheit gestellt, sofort auseinander fallen würde. — Diese Kraft ist also der chemischen Anziehungskraft entgegengesetzt und das Gleichgewicht zwischen beiden Kräften verursacht die oft wahrgenommene Erscheinung des isolirten Doppelsalzes zusammen mit geringen Mischungen an beiden Extremen. Links und rechts des Doppelsalzes kommt also eine Lücke vor, die geringer oder grösser sein wird, je nachdem die eine oder die andere der beiden genannten Kräfte überwiegt" (Zeitschr. phys. Chem. 1890, **6**, 234). Auch betont der genannte Forscher, „dass Calcium und Magnesium chemisch viel zu abweichend sind, um von einer directen Isomorphie ihrer Salze reden zu können" (N. Jahrb. f. Miner. 1891, **1**, 140) und hebt hervor, dass derselbe „grosse chemische Contrast", der zwischen Ca und Mg besteht, auch zwischen K, Rb, Cs, Tl, NH_4 einerseits und Na, Ag andererseits, zwischen S und As u. s. w. hervortritt [1]). Diesen Ausführungen des ausgezeichneten Forschers kann man bedingungslos beipflichten. Anders verhält es sich hingegen mit zwei weiteren seiner Ansichten.

Früher [2]) betrachtete er die Mischbarkeit eines Doppelsalzes mit einer seiner Componenten oder gar mit beiden als im Bereich der Mög-

---

[1]) Vergl. des Verfassers Aeusserungen in N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 156 und 158. In gleicher Weise liess sich auch Herr **Mallard** (Bull. soc. minér. de Fr. 1886, **9**, 120) aus: „Lorsque les deux substances ne sont qu'imparfaitement isomorphes, le mélange ne se fait qu'en proportions atomiques simples. En d'autres termes, il se produit un sel double. Ce fait est des plus importants, car il établit un rapprochement des plus curieux et des plus intéressants entre l'attraction polaire des molécules isomorphes et l'affinité chimique. Je citerai comme exemple bien connu la dolomie et le pyroxène . . . La même particularité se rencontre presque toujours lorsqu'un sel de magnésie cristallise avec un sel de chaux, à cause de l'isomorphisme imparfait de ces sels. Il ne se rencontre pas pour les mélanges d'un sel de magnésie avec un sel de fer, à cause de l'isomorphisme beaucoup plus parfait des sels de ces deux métaux." — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 553 und 554.

lichkeit liegend, während er jetzt [1]) das Zustandekommen solcher Mischungen leugnet. Er macht den Umstand geltend, dass das Doppelsalz eine andere Symmetrie besitzt als seine Componenten, höchstens mit ihnen morphotrop ist, während die Mischbarkeit nur bei gleicher Gestalt und nahezu [2]) gleichem Volum erfolgen kann. Hiergegen lässt sich einwenden, dass das Doppelsalz nicht nothwendig einer anderen Symmetrie anzugehören braucht, wofür Herr Retgers selbst in der Olivin- und Markasitgruppe Belege beibringt; dass auch morphotrope Mischungen zu Stande kommen; ferner auf die von Herrn M. Weibull zum Verständniss des Wesens der Arsenkiese gegebene Erklärung (vergl. S. 208) hinweisen, nach welcher die wechselnde, aber sich durch Proportionalität gegenüber den geometrischen Constanten kennzeichnende Zusammensetzung auf Mischungen von $FeAsS$ mit FeS_2 bezw. $FeAs_2$ zurückgeführt werden kann [3]).

---

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 138, 139, 141, 145, 150 und ibid. 1892, **1**, 212. — [2]) N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 155 und 159 ist das Wort „nahezu" ausgelassen, obwohl es streng genommen dahin gehört. Herr Retgers steht doch selbst auf dem allein richtigen Standpunkte, dass die Molekularvolume isomorpher Körper nicht gleich gross sind, ja dass „uns die Grenzen der Molekularvolumdifferenzen, bei welchen von isomorpher Mischung keine Rede mehr sein kann, bis jetzt noch nicht bekannt sind" (l. c., S. 142). — [3]) Die betreffende Arbeit ist allerdings nach denjenigen des Herrn Retgers, um welche es sich hier handelt, erschienen. Herr Retgers thut mir aber entschieden Unrecht, wenn er, um die Existenz von $FeAsS$ als Doppelsalz und Abwesenheit von Uebergängen zu FeS_2 bezw. $FeAs_2$ zu beweisen, sich wie folgt äussert: „Will man $FeAsS$ wie reine isomorphe Mischung von Markasit und Arseneisen auffassen, so findet man allerlei Anomalieen, wie z. B. die von Arzruni beobachteten starken Abweichungen in den Krystallwinkeln, wie sie bei echt isomorphen Mischungen durchaus nicht auftreten" (Zeitschr. phys. Chem. 1890, **6**, 233), oder an einer anderen Stelle sagt: „Der von Arzruni untersuchte Zusammenhang zwischen Krystallwinkeln und chemischer Zusammensetzung der Glieder der FeS_2-$FeAs_2$-Reihe zeigt, dass das Doppelsalz nicht als Mischung der beiden einfachen Salze betrachtet werden kann, indem die beobachteten Winkel durchaus nicht mit den berechneten übereinstimmen" (N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 152). Diese Aeusserungen wären nur dann richtig, wenn ich von isomorphen Mischungen des Löllingits und des Markasits gesprochen hätte. Ich habe aber nur auf die Proportionalität im geometrischen und chemischen Verhalten innerhalb der Arsenkies-Reihe hingewiesen und gezeigt, dass aus der Zusammensetzung ihrer verschiedenen Glieder sich deren Winkelwerthe in recht befriedigender Uebereinstimmung mit den beobachteten berechnen lassen. Auch habe ich selbst hervorgehoben, dass sich aus den geometrischen Constanten der Arsenkiese die der reinen Endglieder wohl ableiten lassen, dabei aber ganz andere Werthe erzielt werden, als die für Markasit und Löllingit gültigen. Ich bin daher auch die Erklärung des Wesens der Arsenkiese schuldig geblieben. Erst Herr Weibull, welcher im Wesentlichen meine Resultate bestätigte, obwohl er zugleich von mir übersehene und die richtige Auffassung der chemischen Zusammensetzung der Arsenkiese verdunkelnde fremde Einschlüsse entdeckte, hat es versucht, eine Erklärung der Thatsachen zu geben. Freilich müssten bei seiner Annahme von der Stelle aus, wo sich $FeAsS$ befindet, nach rechts und links zwei unabhängige, nicht die Verlängerung von einander bildende, nach $FeAs_2$ und FeS_2 gerichtete Geraden ausgehen, was mit der beobachteten Proportionalität nicht übereinstimmt. Auf eine andere Erklärung machte mich Herr O. Wiener aufmerksam: Es können die Arsenkiese als Mischungen von allerdings hypothetischen, aber ebenfalls rhombischen labilen Modificationen von $FeAs_2$ und FeS_2 aufgefasst werden, deren a-Axen durch Extrapolation aus den entsprechenden Werthen der Arsenkiese folgen und für $FeAs_2$ 0,59441, für FeS_2 0,72464 ergeben würden. Diese Erklärungsweise darf eine um so grössere

Herr Retgers wendet sich ferner[1]) gegen die Annahme, dass zwei Salze nicht nur zu einem, sondern auch zu mehreren Doppelsalzen zusammentreten können: „Die oft gemachten Erklärungen, dass mehrere Doppelsalze (also nach verschiedenen constanten Proportionen) zwischen den reinen Endgliedern existiren können, oder dass sogenannte „Krystallisationscentra“ vorkommen, d. h. einzelne bevorzugte Mischungsverhältnisse, halte ich nicht für richtig, wenigstens sehe ich keinen einzigen stichhaltigen Grund, sie anzunehmen.“ Es wird indessen Niemand leugnen können, dass gerade so, wie sich ein Element mit einem anderen nicht nur auf eine Weise verbindet — wie es z. B. mehrere Oxyde des Mangans, Chloride des Phosphors, Sulfide des Arsens, kurz Verbindungen nach multiplen Proportionen bei Elementen giebt —, auch bei je zwei Salzen Verbindungen nach verschiedenen constanten Proportionen zu Stande kommen können. Eine neue Annahme macht man gewiss nicht gern, wenn nicht Thatsachen, welche anderen Erklärungen widerstreben, dazu drängen. Eine solche Thatsache liegt aber unter Anderem in den sogleich zu besprechenden Alstoniten vor. Weitere Beispiele bieten $MgSiO_3$ und $CaSiO_3$, welche im Verhältniss 1 : 1 den Diopsid, in demjenigen von 3 : 1 den Tremolit liefern; ferner scheinen auch Mg_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 nicht nur zu Monticellit im Verhältniss von 1 : 1 zusammenzutreten, sondern auch als eine zweite Verbindung mit der Relation 4 : 1 zu bestehen. In diese Klasse von Körpern gehören höchst wahrscheinlich auch die von Herrn Fock beschriebenen unterschwefelsauren Salze des Ammoniums und der zweiwerthigen Metalle der Magnesium-Reihe, bei welchen neben dem herrschenden Verhältniss $NH_4 : \overset{II}{R} = 9 : 2$ auch noch 5 : 1, 3 : 1 und 2 : 1 vorkommen (vergl. S. 209). Auch wäre es noch zu erklären, warum in den meisten von Herrn Retgers angeführten Doppelsalzen die Componenten zu gleichen Molekeln enthalten sind, bei den Alkali-Doppelsulfaten aber sich die beiden Salze im Verhältniss 3 : 1 verbinden.

Einen sich unseren Anschauungen nicht fügenden Fall bietet uns die Ca-Ba-Reihe:

Calciumcarbonat und Baryumcarbonat, in ihren rhombischen Abänderungen als Aragonit und Witherit einander isomorph, liefern sowohl Mischungen von wechselnder Zusammensetzung, als auch ein Doppelsalz. So ist wenigstens die allgemein verbreitete Vorstellung. Das Doppelsalz, als Mineral unter dem Namen Barytocalcit bekannt, krystallisirt monoklin, also abweichend von seinen rhombischen Componenten, und entspricht in seiner Zusammensetzung unveränderlich der Formel $BaCa(CO_3)_2$, was neuerdings Herr Arthur Becker[2]) durch drei an verschiedenen Exemplaren ausgeführte Analysen bestätigte. Die vermeintlichen isomorphen Mischungen, welche unter dem Gesammtnamen Alstonit zu-

---

Beachtung beanspruchen, als der Fall eines Zusammenkrystallisirens zweier labilen Modificationen nicht isolirt dasteht, sondern in demjenigen der beiden labilen monoklinen Verbindungen $CuSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 7H_2O$ ein längst bekanntes Gegenstück (vergl. S. 80 u. 203) besitzt. — Jedenfalls besteht eine ganze Anzahl von Arsenkiesen, welche sich um den hypothetischen „Normalarsenkies“ schaaren, ohne mit ihm identisch zu sein; sie zwingen zu der Annahme gesetzmässiger Mischungen, da ja ihre Zusammensetzung und ihre geometrischen Constanten von einander ableitbar sind. — [1]) N. Jahrb. f. Miner. 1891, 1, 147. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 222.

sammengefasst werden, sind rhombisch und den beiden Componenten isomorph. Ob die Mischungsreihe lückenlos ist, ist noch nicht erforscht. Durch Herrn Becker wurde indessen festgestellt, dass die Zusammensetzung des Alstonits von Alston Moor (Cumberland) sich durch ein einfaches Molekularverhältniss ausdrücken lässt. Er fand bei zwei Proben die Relation $BaCO_3 : CaCO_3 = 1:1$, in einer dritten 3:4 und in einer vierten 1:2. Es wären also Mischungen, welche 50 — 57,14 — 66,66 Molekelprocente $CaCO_3$ enthalten und in zwei Fällen in ihrer Zusammensetzung mit dem Doppelsalze Barytocalcit identisch sind. Ob die Winkelwerthe der verschieden zusammengesetzten Mischungen merklich von einander abweichen, erwähnt der genannte Forscher nicht. Jedenfalls muss die Frage, ob im Alstonit eine Reihe von Mischungen von der Formel $(Ca, Ba)CO_3$ oder mehrere Verbindungen nach festen Verhältnissen vorliegen, vorläufig als eine offene angesehen werden. Bei der ersten Annahme würde der Alstonit mit je 50 Molekelprocenten der beiden Componenten als ein auffallender Grenzfall ohne Analogie zu betrachten sein; bei der zweiten müsste derselbe Alstonit als eine heteromorphe Modification des Barytocalcit aufgefasst werden. Der Ansicht, es lägen im Alstonit Mischungen direct isomorpher Salze vor, widersetzt sich (wie schon auf S. 206 bemerkt wurde) der Umstand, dass hier ein isolirter Fall von solchen Mischungen mit Doppelsalzbildung (Barytocalcit) bestehen würde. Der Annahme aber, dass zwei Verbindungen nicht nur ein Doppelsalz, sondern auch mehrere zu liefern vermögen, steht, wie die vorstehenden Betrachtungen (S. 293) zeigen, principiell nichts entgegen. Ebenso wenig lässt sich gegen die Thatsache einwenden, dass Doppelsalze mit ihren Componenten krystallographische Aehnlichkeiten aufweisen, nachdem namentlich Herr Retgers überzeugend dargethan hat, dass zwischen solchen Körpern nicht selten morphotrope Beziehungen bestehen.

Den Ansichten der Herren Retgers und Mallard würde aber die Annahme von Doppelsalzbildung bei Verbindungen zweier solchen Elemente wie Ca und Ba, welchen es an einem genügenden „chemischen Contrast" mangelt, widersprechen. Verwürfe man aus diesem Grunde die Auffassung der Alstonite als Doppelsalze, so wäre freilich damit wenig gewonnen, denn der Barytocalcit als unzweifelhaftes Doppelsalz lässt sich, trotz des für die chemische Attraction fehlenden Gegensatzes von Ba und Ca, dadurch nicht beseitigen. — Damit sind übrigens alle Schwierigkeiten für die richtige Auffassung dieser Gruppe noch nicht erschöpft. Wie erklärt es sich, dass der Barytocalcit, wenn auch entfernte, dennoch deutliche Aehnlichkeiten mit dem hexagonal-rhomboëdrisch krystallisirenden Calcit zeigt? In Spaltbarkeit, der Neigung der ersten Mittellinie (bezw. der einzigen optischen Axe) gegen eine (oder alle drei) der Spaltebenen, dem negativen Sinn der Doppelbrechung sind die Aehnlichkeiten unverkennbar [1]).

---

[1]) Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1885, 8, 44. Die Werthe für Barytocalcit beziehen sich nicht auf die Miller'sche Aufstellung, sondern auf die von Herrn E. S. Dana (Descr. Miner. 1892, p. 289) gewählte.

	Spaltbarkeit	Richtung der Elasticitätsaxe
Calcit	$10\bar{1}1 . \bar{1}101 = 74^0 56'$	$c(\mathfrak{a}): 10\bar{1}1 = 45^0 23,5'$
Barytocalcit	$\{110 . 1\bar{1}0 = 73^0 6'$ $110 : 001 = 77^0 6'$	$\mathfrak{a} : 001 = 41^0 36'$ (im stumpfen Winkel β)

Ausserdem ist der Winkel der optischen Axen beim Barytocalcit sehr klein: er beträgt in Luft für rothes Licht $23^0 15'$, für blaues $22^0 47'$ und ahmt also einigermaassen die Einaxigkeit nach.

Beiläufig sei auch einer bemerkenswerthen Uebereinstimmung in dem Verhalten von $CaCO_3$ und $BaCO_3$ einerseits und KNO_3 und $AgNO_3$ andererseits Erwähnung gethan, eine Uebereinstimmung, auf welche Herr P. Groth[1]) aufmerksam machte. Die Nitrate liefern das Doppelsalz $KAg(NO_3)_2$ (vergl. S. 200 und 287), welches ein Gegenstück zum Barytocalcit bildet. Es ist wie dieser monoklin und seine beiden Componenten sind wie die des Barytocalcits rhombisch. Es kommt noch hinzu, dass die eine, der Salpeter, dem Aragonit (also auch dem Witherit) soweit formverwandt ist, dass manche Forscher beide für isomorph erklärten (vergl. S. 214). Die beiden Nitrate sind freilich nicht isomorph, sondern isodimorph (vergl. S. 199) und zugleich morphotrop, während an der directen Isomorphie der beiden Carbonate wohl kaum zu zweifeln ist. Die Aehnlichkeiten der einfachen und Doppelsalze gehen aus folgenden Werthen, unter denen die eingeklammerten sich auf nicht beobachtete Formen beziehen, deutlich hervor:

			$110 . 1\bar{1}0$	$011 . 0\bar{1}1$	$021 . 001$	$001 . 101$
$BaCa(CO_3)_2$	monoklin	$0,6255 : 1 : 0,7717$ $\beta = 106^0 8'$[2])	$(58^0 59')$	$73^0 6'$	$56^0 0'$	$41^0 26'$
$CaCO_3$	rhomb.	$0,6225 : 1 : 0,7206$	$63^0 48'$	$71^0 33'$	$55^0 14,5'$	—
KNO_3	„	$0,5910 : 1 : 0,7010$	$61^0 10'$	$70^0 3,5'$	$54^0 30'$	—
$AgNO_3$	„	$0,9430 : 1 : 1,3697$	—	—	$011 : 001$ $(53^0 52')$	—
$KAg(NO_3)_2$	monoklin	$1,6603 : 1 : 1,4098$ $\beta = 97^0 47'$	—	—	$54^0 24'$	$001 . 101$ $37^0 2'$ $001 . \bar{1}01$ $43^0 33'$

Die erste (negative) Mittellinie des Doppelnitrates liegt in der Symmetrieebene und weicht von der Verticalaxe um $9^0 25'$ im spitzen Winkel β ab, also von der Normale zu $\{001\}$ um $16^0 38'$ (nach Angabe des Herrn Friedländer, während nach derjenigen der Herren Russel und Maskelyne um 35^0). Die Ebene der optischen Axen ist für Roth $\{010\}$, für die anderen Farben $\perp \{010\}$, was die beiden englischen Forscher nicht erwähnen. Wie bei KNO_3, $CaCO_3$ und $BaCa(CO_3)_2$ ist auch hier der Winkel der optischen Axen sehr klein:

$$2 E_{Li} = 8^0 34', \quad 2 E_{Na} = 3^0 44', \quad 2 E_{Tl} = 9^0 54'.$$

---

[1]) Tabellarische Uebersicht d. Miner., 2. Aufl., 1882, S. 47; 3. Aufl., 1889, S. 53. An beiden Stellen ist versehentlich von $NaNO_3 . AgNO_3$ statt von $KNO_3 . AgNO_3$ die Rede. Herr Mallard hat sich durch diese Verwechselung irreführen lassen. Bull. soc. minér. de Fr. 1885, **8**, 46. — [2]) Die Aufstellung ist so gewählt, dass $\{110\}$ bei Herrn E. S. Dana hier $\{011\}$ ist, demnach die beiden Axen a und c vertauscht sind.

Das Ergebniss der soeben vorgeführten Thatsachen lässt sich in folgender Weise zusammenfassen: Das Doppelsalz Barytocalcit zeigt morphotrope Beziehungen zu einer seiner Componenten, dem Calciumcarbonat, und zwar zu dessen beiden heteromorphen Modificationen — dem Aragonit und dem Calcit. Der Aragonit liefert mit dem ihm isomorphen Baryumcarbonat auch sogenannte „Mischungen" mehrerer verschiedener Zusammensetzungen, jedoch von solcher chemischer Beschaffenheit, dass auch sie als Verbindungen nach festen Verhältnissen betrachtet werden können. Es erscheint daher die vorgreifend (S. 287) gemachte Bemerkung berechtigt, dass morphotrope Beziehungen zwischen einem Doppelsalz und seinen Componenten gern dort eintreten, wo diese letzteren bei ihrer Vereinigung zu Mischungen ein einfaches oder rationales molekulares Gleichgewicht erstreben. Bei dieser Bemerkung lagen zu Grunde Vorstellungen über Barytocalcit und die Alstonite, über Pyroxen und Amphibol, über die Arsenkiese, über Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$, Konit, $CaMg_3(CO_3)_4$, und die nicht verbürgten Verbindungen $Ca_2Mg(CO_3)_3$ und $Ca_3Mg_2(CO_3)_5$, über Zirkon, $ZrSiO_4$, welchem ZrO_2 morphotrop sein soll, und Auerbachit, $Zr_2Si_3O_{10}$ (?). Ist ausser je einem Doppelsalz alles Uebrige Mischungen, so lässt es sich nicht bestreiten, dass die häufigsten unter ihnen auf bestimmte, durch verhältnissmässig einfache Formeln ausdrückbare „Krystallisationscentra" hinweisen. Dies trifft sogar bekanntlich bei der — freilich nicht hierher gehörenden, weil Doppelsalze nicht enthaltenden — Feldspathgruppe zu, in welcher sonst nicht so lange von chemischen Individuen (Oligoklas, Andesin, Labradorit, Bytownit) die Rede gewesen wäre. In jeder continuirlichen Reihe von Mischungen muss es freilich auch solche geben, welche sich durch einfache molekulare Formeln ausdrücken lassen; bis auf die Plagioklase sind jedoch morphotrope Mischungen noch nicht studirt worden, um eine Aussage darüber zu gestatten, welchem Typus sie angehören und ob sie sich nicht dadurch von den isomorphen auszeichnen, dass ihre Componenten Gleichgewichtslagen erstreben, welche sich denjenigen echter Doppelverbindungen nähern, von denen sie sich jedoch wohl stets dadurch unterscheiden lassen werden, dass ihnen nicht wie jenen eine Volumcontraction eigen ist. Darum braucht man weder an eine Mittelstellung solcher Mischungen zwischen den echt isomorphen oder isodimorphen und den Verbindungen nach festen Verhältnissen, noch an Uebergänge zwischen diesen beiden principiell streng geschiedenen Kategorieen von Körpern zu denken.

Die hier unter dem Namen Morphotropie zusammengefassten Erscheinungen sind, wie schon mehrfach hervorgehoben worden ist, zwar recht heterogener Natur, doch bilden sie alle gewissermaassen ein Gegenstück zu den wohldefinirten Erscheinungen des als Specialfall zu betrachtenden Isomorphismus. Man mag der Morphotropie eine günstige oder ungünstige Prognose stellen, was ihre Mitwirkung bei der weiteren Entwickelung der physikalischen Chemie und speciell der Krystallchemie anbetrifft, aber wegleugnen darf man nicht, dass die fortgesetzte Forschung viele neue Thatsachen aufgedeckt hat, welche sich in das zu eng gewordene Gewand des Isomorphismus nicht hineinzwängen lassen. Selbst

jene Forscher, welche in Betreff der Morphotropie auf einem durchaus ablehnenden Standpunkte verharren und das Wort „Morphotropie“ zu gebrauchen vermeiden, sind durch die Macht der Thatsachen gezwungen worden, nicht mehr kurzweg von Isomorphismus zu reden, und behelfen sich mit Ausdrücken wie chemischer, physikalischer, geometrischer Isomorphismus, Massenisomorphismus und wie sie alle heissen. Freilich ist nicht der Name die Hauptsache, sondern der damit verbundene präcise Begriff. So lange die Thatsachen nicht differenzirt sind, genügt aber ein Name. Wie man ehemals mit der einen Bezeichnung Isomorphismus auskam, so können wir uns gegenwärtig bescheiden, neben diesem nunmehr wohl begründeten Ausdruck nur noch die Bezeichnung „Morphotropie“ zu gebrauchen, bis weitere Forschungen uns auch in dieser Klasse von Erscheinungen präcise Unterscheidungen gestatten. Nur möchten manche übereifrige Forscher die Warnung beherzigen, dass man nicht Alles mit einander vergleichen darf, ohne die Eigenschaften der Körper zu ignoriren, ohne den Thatsachen Gewalt anzuthun, indem man weder den chemischen, noch den krystallographischen Eigenschaften der Körper Rechnung trägt. Durch Forciren der Eigenschaften — man denke nur an das häufig beliebte Verfahren mit den geometrischen Constanten und der „Interpretation“ der chemischen Zusammensetzung! — gelangt man nicht zur Entdeckung von Gesetzen. Durch diesen Uebereifer kommt man eher dazu, bestehende Gesetzmässigkeiten zu verdecken, und drängt damit den Zeitpunkt, welcher uns über die Gesetze aufklären soll, in weitere Ferne zurück. Die „Morphotropie“ ist zwar vorläufig ein nur mit nicht genügender Schärfe umgrenzter Begriff, aber so weit ist die Forschung doch schon gekommen, um, bei einiger Kritik, die Entscheidung zu gestatten, was dahin gehört und was nicht.

IV. Ansichten und Erklärungen.

Bereits die ersten Wahrnehmungen eines auf Zufälligkeit nicht beruhenden Zusammenhanges zwischen der Gestalt und der chemischen Natur krystallisirter Körper hatten auserwählte, philosophisch angelegte Geister zur Erklärung dieser Erscheinung und zur Erforschung ihrer Ursachen angeregt. Naturgemäss fielen die Ansichten und Deutungen den damaligen Kenntnissen in Chemie und Physik conform aus. Sie sagten nicht viel mehr, als was die Beobachtung festgestellt hatte: sie drückten das Wahrgenommene in Worten aus. Es wurden Thesen aufgestellt, aber die vermeintlichen Begründungen vermochten nicht als Erklärungen zu gelten. Sie waren nichts Anderes als Umschreibungen des Thatsächlichen. Erst die weitere Entwickelung der Physik und der Chemie brachte neue Versuche mit sich, das Wesen der inzwischen, in Folge der grösseren Anzahl von Beobachtungen, bekannter gewordenen Erscheinungen zu ergründen. Allein, immer wieder musste der jeweilige Stand der beiden Wissenschaften in den herrschenden Ansichten zum Ausdruck kommen; denn ihre Methoden und Errungenschaften waren es, die bei der Erforschung der Gesetzmässigkeiten, welche die Eigenschaften krystallisirter Körper regeln, dienstbar gemacht wurden. Ansichten und Theorieen auf krystallographischem Gebiete erfuhren Wandlungen, sobald solche, der Macht der Thatsachen gehorchend, in der Physik und Chemie geboten erschienen.

Von dem leitenden Gesichtspunkte Haüy's abgesehen, nach welchem jedes chemische Individuum mit einer ihm eigenen Gestalt in untrennbarer Verbindung steht, finden sich in der früheren Litteratur keine ausgebaute Systeme: Es sind gelegentliche Aeusserungen, Ahnungen, denen jedoch in vielen Fällen Scharfsinn und richtige Voraussagung nicht abzusprechen ist. Von ihnen ist im Vorstehenden, in den die geschichtliche Seite behandelnden Abschnitten in ausreichendem Maasse die Rede gewesen. Nur diejenigen wenigen älteren Ansichten sollen hier Berücksichtigung finden, welche dort aus irgend welchem Grunde nicht am Platze schienen, dann aber vorwiegend die neuen Anschauungen besprochen werden.

Einzelne Erklärungen fussen entweder auf chemischen oder auf physikalischen Vorstellungen allein; die meisten nehmen aber gleich-

[illegible] st sich eine strenge
[illegible] ysikalische im All-
[illegible] r, die Hypothesen
[illegible] nden für das That-
[illegible] den Erscheinungen,
[illegible] gefasst wurden und
[illegible] wie mit dem Iso-
[illegible] etzteren beiden Er-
[illegible] anbetrifft, so sehr
[illegible] iehen ist. Vollends
[illegible] s und Morphotropie,
[illegible] en Erscheinung be-

[illegible] die durch die Beob-
[illegible] e Chatelier und
[illegible] terlich festgestellten
[illegible] Arbeiten des Herrn
[illegible] erren Retgers und
[illegible] Mehr oder weniger
[illegible] ngen der genannten
[illegible] teten Gesetzmässig-
[illegible] diese verdienen eine
[illegible] igens nicht mangelt,
[illegible] d daher, fürs Erste
[illegible] d.

[illegible] ben der Theorie der
[illegible] (S. 22) noch andere
[illegible] hnt worden (S. 33),
[illegible] rper mit Hülfe der
[illegible] t. In gleicher Weise
[illegible] en von gleicher pro-
[illegible] welche auf chemische
[illegible] eisten Analysen des
[illegible] 1 führen und weil
[illegible] beim Schmelzen von
[illegible] O_2 (bezw. SnO_2) in
[illegible] v. Stannat) erhielten,
[illegible] Formel des Zirkons
[illegible] den müsse und dass
[illegible] $TiTiO_4$ zukomme.
[illegible] TiO_2 — Anatas und
[illegible] fisches Gewicht und
[illegible] phen Modificationen
[illegible] auch einen conden-
[illegible] e des Herrn Haute-
[illegible] Temperatur, als die

beiden anderen Minerale, was freilich die Annahme einer Polymerisation nicht ausschliesst. Er zeigt sich aber auch bei anderen Temperaturen viel beständiger, als Anatas und Brookit, welche sich in ihn umwandeln, nicht aber umgekehrt er in sie. Dies ist ein Verhalten, welches bei den von Herrn O. Lehmann monotrop oder physikalisch metamer benannten Körpern beobachtet wird. Es ergiebt sich demnach die merkwürdige Alternative: dem Anatas und Brookit gegenüber ist der Rutil entweder chemisch polymer oder physikalisch metamer.

Herr Groth hat ebenso [1]) die Trimorphie der Verbindung von der empirischen Zusammensetzung Al_2SiO_5 dadurch zu erklären versucht, dass er zweien der Minerale, dem Andalusit und dem Sillimanit, die Formel eines basischen Orthosilicats $AlO.Al.SiO_4$ und dem dritten, dem Cyanit, die eines gleichfalls basischen Metasilicats $(AlO)_2SiO_3$ zuschreibt. Diese Annahme begründet er mit der Thatsache der geringen Widerstandsfähigkeit des Andalusits gegenüber der ausserordentlichen Beständigkeit des Cyanits und der leichteren Zersetzbarkeit der Orthosilicate im Vergleich zu den Metasilicaten. — Nun hat aber Herr Wl. Vernadsky [2]) nachgewiesen, dass, während der Sillimanit selbst bei 1320 bis 1380° C. unverändert bleibt, der Cyanit und der Andalusit bei dieser Temperatur unter Wärmeentwickelung in den Sillimanit übergehen. Die Umwandlung des Cyanits findet leichter statt, wobei seine Härte zu- und sein specifisches Gewicht abnimmt. (Für die normalen Werthe der drei Minerale vergl. S. 67.) — Herr Vernadsky neigt zur Annahme der Irreversibilität des Vorganges. Die Umwandlung des Andalusits in Cyanit in der Natur ist indessen bekannt (S. 32) und wird auch vom genannten Forscher angeführt [3]). Ein ähnliches Verhalten des Sillimanits scheint jedoch nicht beobachtet worden zu sein. Immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Cyanit die stabilere Abänderung bei niederen, der Sillimanit — bei höheren Temperaturen darstellt. Je zwei der drei Modificationen können demnach als im Verhältniss der Monotropie zu einander stehend angesehen werden, so dass es einer chemischen Metamerie zur Erklärung ihres verschiedenen physikalischen Verhaltens nicht bedarf, und es ist auch nicht abzusehen, weshalb gerade dem Andulusit und dem Sillimanit dieselbe chemische Molekularbeschaffenheit zugesprochen werden soll.

Nach Herrn Groth wären auch die beiden Silicate $CaAls_2Si_2O_8$ — Anorthit und Borsowit — nicht heteromorph, sondern chemisch isomer (vergl. S. 48) und es kämen ihnen die Formeln

$$O\left\langle\begin{matrix} SiO_2-AlO-AlO \\ SiO_2-Ca \end{matrix}\right\rangle O \quad \text{bezw.} \quad Ca\left\langle\begin{matrix} O-SiO_3Al \\ O-SiO_3Al \end{matrix}\right.$$

zu [4]). Diese Beispiele mögen genügen.

Gegenüber diesen Ansichten, welche wohl vermuthungsweise ausgesprochen, aber nicht bewiesen werden können, muss es als nicht folgerichtig erscheinen, wenn derselbe Forscher Pyroxene und Amphibole als

[1]) Tabell. Uebers. d. Miner., 3. Aufl., 1889, S. 92 u. 105. — [2]) Bull. soc. fr. de Minér. 1890, **13**, 257. — [3]) Ibid. 1889, **12**, 453. — [4]) Tabell. Uebers., 3. Aufl., 1889, S. 95.

[illegible] htet [1]). Es ist viel-
[illegible] chermak nicht an-
[illegible] d Ca bei den alu-
[illegible] en Mineralgruppen
[illegible] hnen constantes ist;
[illegible] das Pyroxensilicat
[illegible] phibolsilicat durch
[illegible] nnen dennoch eine
[illegible] r ins Feld geführte
[illegible] olekularumlagerung
[illegible] Umschmelzung in
[illegible] g der Zusammen-
[illegible] Bisher hat Niemand
[illegible] wandelter Pyroxen
[illegible] h Schmelzen eines
[illegible] : 1 beibehält. Im
[illegible] sten einer Verände-
[illegible] d es andererseits,
[illegible] bekannt ist, dass
[illegible] ein liefert, sondern

[illegible] er habe „an einer
[illegible] nblende — Enstatit,
[illegible] ihr chemisches Ver-
[illegible] nd gegen wässerige
[illegible] nhydrat ausgeführt,
[illegible] iedenheiten zeigen",
[illegible] Körper chemische
[illegible] morph nicht durch
[illegible] rsetzt werden kann,
[illegible] e nicht entschieden
[illegible] r letzte Classe ein-
[illegible] That für eine Reihe
[illegible] mischen Unterschied
[illegible] fte es eines solchen
[illegible] aus der Klasse der
[illegible] chemisch isomeren
[illegible] ssen, dass die prak-
[illegible] nische und physika-
[illegible] rtiger Beobachtungs-
[illegible] egorieen theoretisch
[illegible] n [3]). Hat doch Herr

[illegible] Festrede. München
[illegible] ml. (Halle a. S.), 1891,
[illegible] dass mir die dasselbe
[illegible] unbekannt geblieben
[illegible] u. 97; Zeitschr. geol.
[illegible] ers. 1891 (Halle a. S.),
[illegible] kenntniss der elemen-
[illegible] n Geiste schwerer zu-
[illegible] sen habe.

O. Lehmann selbst, dem wir die Präcisirung des Begriffes der physikalischen Isomerie verdanken, nicht nur Zweifel darüber gehegt, wohin er diesen oder jenen Körper einreihen soll [1]), sondern seinen anfänglichen Standpunkt erschüttert, um beinahe zu demjenigen Haüy's zurückzukehren (vergl. S. 33).

Unter den Hypothesen auf molekularphysikalischer Grundlage ist diejenige des Herrn Er. Mallard unzweifelhaft die hervorragendste und eingehendst durchgeführte. In seiner bekannten Schrift über die optischen Anomalieen der Krystalle [2]) leitet der genannte Forscher, wie man weiss, das nicht in Einklang zu bringende geometrische und optische Verhalten vieler Körper ab von einer Zusammensetzung gleichartiger kleiner Theilchen niederer Symmetrie zu Gebilden von höherer Symmetrie. Diese Zusammenfügungen sind aber für ihn nicht mit Aneinanderlagerungen, Juxtapositionszwillingen identisch, sondern auf Durchdringungen zurückzuführen. Mit Hülfe dieser Hypothese sucht nun Herr Mallard auch die Erscheinung des Polymorphismus zu erklären. Gerade so, meint er, wie bei isomorphen Körpern die nicht identischen Theilchen sich zu einem einheitlichen Gebilde, einem Mischkrystall aufbauen, können Theilchen einer und derselben Substanz, deren Gestalt eine „Grenzgestalt" ist, d. h. eine solche, die höhere Symmetrie nachahmt, ohne sie zu besitzen, sich zusammengruppiren. Ist die Gestalt ein nahezu würfelförmiges Parallelepiped, so kann sie, wenn jede ihrer zwölf Kanten nach einander in eine und dieselbe Lage gebracht wird, zwölf verschiedene Stellungen einnehmen. Fügen sich solche würfelähnliche Theilchen in den erwähnten verschiedenen Lagen an einander, so müssen unausgefüllte, wenn auch allerdings recht kleine Räume zwischen ihnen entstehen. Das specifische Gewicht eines solchen Complexes wird zwar von demjenigen eines aus gleich gerichteten Theilchen zusammengesetzten theoretisch verschieden sein, jedoch praktisch eine kaum wahrnehmbare Abweichung zeigen. Da aber die polymorphen Körper in dieser Eigenschaft manchmal recht erheblich von einander differiren, so muss auch die Gruppirung der Theilchen noch umständlicher sein, zumal oft die symmetrischeren Abänderungen auch die dichteren sind. — Der complicirte Bau aus Theilchen mit Grenzgestalten ist oft instabil und erleidet durch Temperaturwechsel Veränderungen, die theils vorübergehend, theils dauernd, stets aber mit Veränderungen der optischen Eigenschaften verbunden sind. Diese letzteren erweisen sich viel bedeutender als diejenigen, welche die Wärme sonst an den optischen Constanten hervorruft. Aus allen diesen Betrachtungen und Beobachtungen zieht Herr Mallard den Schluss, dass: „les substances qui présentent le polymorphisme ne le doivent qu'à des combinaisons multiples d'un seul et même réseau cristallin. Une même substance chimique possède donc toujours le même réseau cristallin ... C'est ainsi que la science se trouve ramenée, non sans lui avoir fait subir de profondes modifications, au principe for-

---

[1]) Molekularphysik 1888, **1**, 588 ff. — [2]) „Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre des substances cristallisées." Ann. des Mines 1876 (7), **10**, 60 bis 196. — Beiläufig bemerkt, missversteht auch Herr Mallard (l. c. p. 164) wie viele Andere Herrn Scacchi's Ausdruck „Polysymmetrie" (vergl. oben S. 24 und 71).

cherlich n'avaient pas

s Herrn Mallard bei-
Jahr später, aber un-
physikalisch metameren
edene Gruppirung der
r die Ursache des Poly-
über diejenigen Körper,
nderungen erleiden und
), reversiblen des Herrn
st später [2]) führen ihn
ilität beim Boracit und
dieser zweiten Gruppe
nmehr einen „wahren“
physikalisch metameren)
früheres Versehen be-
llard von molekularen
ähnlichen, wenn nicht
hemische Vorgang, von
d, was nur das Aequi-
hren Schwerpunkt“ be-

n dem Anschluss an das

n Herrn Lehmann ge-
n und metameren Körper
terschied von der Lage
urgebiete bedingt wird,
eständig ist oder wäre:
so sind Umwandlungen
halb derselben, so kann
lzenen und überhitzten
ge Zeit behalten werden,
der niederen Temperatur
n.“

n Bemerkungen scheinen
mann's Beobachtungen
aus, dass sie keine

r Krystalle durch Wärme,
r. de Fr. 1882, 5, 230. —
a une autre espèce de di-
qui est dû simplement à
seau dissymétrique. Dans
des Mines, j'ai eu le tort
tôt de n'examiner que la
aie.“ Merkwürdig ist es,
dlegende Arbeit des Herrn
rschien, die sich von An-
geblieben ist. — [4]) Bull.
Chem., 1. Aufl., 1885.
: welchen.

Stabilitätszustände für verschiedene Temperaturen, somit auch keine eigene Temperaturgebiete besitzen, dass vielmehr gewisse Modificationen bei allen Temperaturen labil sind und nur eine, und zwar immer dieselbe, die absolut stabilste ist. Darum wird unter allen Bedingungen ein und derselbe Stabilitätszustand erstrebt. Ferner liegen nach Herrn Lehmann's ausdrücklicher Bemerkung die Schmelzpunkte der labilen Modificationen (von denen jede ihren eigenen besitzt) tiefer, als der Schmelzpunkt der einzigen stabilen, deren Temperaturgebiet somit auch dasjenige sämmtlicher labilen Modificationen umfasst. Unzutreffend ist auch die Ansicht des Herrn Ostwald, dass der Schmelzpunkt der verschiedenen Modificationen innerhalb ihrer Temperaturgebiete liegt. Auf welche Weise die labilen Modificationen erhalten werden können, ist vollkommen nebensächlich: ihr fester Zustand liegt jedenfalls unterhalb ihrer Schmelztemperatur; unterhalb dieser liegen auch die Temperaturen, bei welchen sie sich in die stabile umwandeln, was ja im festen Zustande vor sich geht. Beide Gruppen der physikalisch isomeren Körper sind demnach principiell durchaus verschieden. Und da dieser Unterschied durch Beobachtungen festgestellt worden ist, so kann man Herrn Ostwald ebenso wenig beipflichten, wenn er den Ausspruch thut: „Man kann diese Vorstellungen gelten lassen, obwohl ihnen zur Zeit nicht eben viel Bedeutung zugeschrieben werden kann, da es an Experimenten zu ihrer Erhärtung mangelt“ [1]).

Weitere Erklärungsweisen des Polymorphismus sind von Herrn Wyrouboff in Vorschlag gebracht worden. Seine ältere Ansicht [2]) soll hier nicht wiedergegeben werden, da er sie vor Kurzem aufgegeben und durch eine neue ersetzt hat [3]). Seine Auffassungen fasst er in folgenden Punkten zusammen:

„1. Les molécules chimiques se disposent suivant un certain réseau pour former des particules cristallines. Elles peuvent se disposer parfois suivant plusieurs réseaux, en général très voisins, pour former ainsi plusieurs espèces de particules.

2. Les particules cristallines se disposent à leur tour suivant un certain réseau pour former le cristal. Le réseau peut-être identique à leur propre réseau ou en différer plus ou moins; dans le premier cas on a des corps symétriques, dans le second cas des corps pseudo-symétriques.

---

[1]) Herr Fock (Einleit. in die chem. Kryst. 1888, S. 104) schliesst sich den Ausführungen des Herrn Ostwald (den er übrigens Oswald nennt) an. Er missversteht sowohl diesen Forscher als auch Herrn Lehmann. Herrn Ostwald schreibt er Ansichten zu, welche dieser an der oben angezogenen Stelle (welche Herr Fock als S. 605 statt S. 695 citirt) in so schroffer Weise durchaus nicht geäussert hat. Sie werden dadurch noch entstellt, dass Herr Fock zwar ganze Sätze des Herrn Ostwald wiedergiebt, aber sie gegen alle Ueblichkeiten nicht durch Anführungszeichen von den Zusätzen und Einschaltungen, die er selbst zu machen beliebt, unterscheidet. Das Missverstehen der Auffassung des Herrn Lehmann besteht wesentlich darin, dass Herr Fock ihm die Behauptung zuschreibt, es komme „jeder physikalisch isomeren Modification einer Substanz . . . ein bestimmtes Temperaturintervall zu, innerhalb dessen dieselbe beständig ist“. Also genau das Entgegengesetzte von dem, was Herr Lehmann über die metameren sagt. — [2]) Bull. soc. minér. de Fr. 1885, **8**, 398. — [3]) Ibid. 1890, **13**, 277 bis 319 und 1891, **14**, 233 bis 278.

3. Les diverses formes d'une substance polymorphe appartiennent toutes à la catégorie des corps symétriques. Pour que l'une d'elles puisse passer à l'autre, il faut donc que la symétrie du réseau cristallin change en même temps que la symétrie du réseau particulaire. Quand ce double changement peut s'effectuer à une certaine température, le cristal se transforme en un autre cristal et l'on a le polymorphisme direct. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la particule seule change, la forme se détruit à mesure que se produit la forme nouvelle. Ce cristal est remplacé par une infinité de cristaux, et l'on a le polymorphisme indirect.

4. Les corps pseudo-symétriques présentent un mélange de diverses orientations que le réseau, toujours à forme limite, prend autour d'un axe de symétrie supérieure à celle de la particule. La pseudo-symétrie et le polymorphisme, qui ne sont que les différentes manières d'être des réseaux particulaires par rapport au réseau cristallin, ne s'excluent nullement, et peuvent par conséquent exister dans une même substance" (l. c. p. 299).

Es geht wohl kaum an, die Pseudosymmetrie als etwas Gleichberechtigtes dem Polymorphismus an die Seite zu stellen. Letzterer ist doch eine Eigenschaft der Substanz, in verschiedenen molekularen Zuständen auftreten zu können, während die Pseudosymmetrie ja nur einen dieser Zustände, eine Structurart, darstellt. Die pseudosymmetrischen Körper gehören doch schliesslich irgend einem Krystallsysteme an, wenn sie auch ein anderes nachahmen. Ferner darf es als eine Lücke in der Eintheilung des Herrn Wyrouboff angesehen werden, dass er den wichtigen Umstand, ob ein Körper reversibel oder irreversibel ist, ausser Acht lässt. Vielleicht hat das Verhalten derjenigen pseudosymmetrischen oder mimetischen Krystalle, welche es bei keiner Temperatur in eine andere Modification überzuführen gelungen ist, gerade darin seinen Grund, dass in ihnen die Modification mit stabiler Structur irreversibler Substanzen und der äusseren Form einer instabilen Modification vorliegt.

Auf die Ausstellungen, die Herr Wyrouboff an den Theorieen der Herren Lehmann und Mallard macht, kann hier nicht weiter eingegangen werden. Beide haben aber vor den Anschauungen des Herrn Wyrouboff den Vorzug grösserer Einfachheit, was freilich nicht allseitig gewürdigt wird [1]).

Physikalische und chemische Hypothesen machen sich, wie man sieht, den Rang streitig, um das Wesen des Polymorphismus zu erklären. Es ist nicht ausgeschlossen, dass jede der beiden Richtungen in bestimmten Fällen das Richtige trifft. Denn nichts ist irrthümlicher, als die Annahme, dass einem gleichen oder uns gleich scheinenden Ergebniss stets genau dieselben Ursachen zu Grunde liegen. Es darf daher gewiss denjenigen — und darunter Herrn Wyrouboff [2]) — zu-

[1]) „. . . Es treten wohlbegründete Vorschläge auf, die Wesenheit der Erscheinung im vollen Einklang mit den beobachteten Thatsachen richtiger zu bezeichnen. Diesen ist namentlich zuzuzählen die Aufstellung der Begriffe physikalisch metamer und polymer durch Lehmann. Doch glaube ich den Verdiensten dieses Forschers nicht zu nahe zu treten, wenn ich bemerke, dass selbst die Benutzung dieser Begriffe noch nicht genügt, um alle heteromorphen Körper gleicher procentualer Zusammensetzung richtig bezeichnen zu können." Schrauf, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 467. — [2]) Bull. soc. minér. de Fr. 1890, 13, 283.

gestimmt werden, welche der Ansicht sind, dass der Polymorphismus bei Elementen, die sogenannte Allotropie, in einigen Fällen auf chemischen, in anderen auf physikalischen Unterschieden beruht; mit anderen Worten auf Verschiedenheiten, welche bald innerhalb der chemischen Molekel, bald ausserhalb derselben, d. h. in der physikalischen Molekel zu suchen sind. Vermuthlich wird sich dies auch für zusammengesetzte Körper als richtig erweisen, so dass manche als polymorph geltende Substanz ihren eigentlichen Platz in der Klasse der chemisch isomeren zugewiesen erhalten wird.

Das Wesen des Isomorphismus auf eine fast bis zur Identität reichende Aehnlichkeit in Gestalt und Grösse der physikalischen oder Krystallmolekel der zu vergleichenden Körper zurückzuführen, wird durch eine naheliegende Vorstellung hervorgerufen. Wer ihr zuerst Ausdruck verliehen hat, wäre müssig nachzuforschen [1]). Aber neben der Annahme einer nahezu gleichen Grösse der physikalischen Molekel ist es berechtigt, eine ebensolche an die Grösse der gleich constituirten chemischen Molekeln zu knüpfen. Haben doch zahlreiche Forschungen zu dem Ergebniss sehr ähnlicher Molekularvolume isomorpher Körper geführt [2]). Da die chemische Molekel oft aus nur wenigen Atomen besteht, so darf wohl bei isomorphen Mischungen der Vorgang nicht innerhalb, sondern ausserhalb der chemischen Molekel, also innerhalb der physikalischen gesucht und angenommen werden. Hält man daran fest, so würde die Mischung in einer Aneinanderlagerung chemischer Molekeln in der physikalischen bestehen. Darauf weist ja schon hin der additive Charakter der physikalischen Erscheinungen der Mischkrystalle. Da aber die Mischkrystalle geometrisch den Componenten ähneln, wie diese einander, da ferner die Krystalle, seien sie aus einer einheitlichen oder einer gemischten Substanz gebildet, compacte Körper sind, so müssen sich die chemischen Molekeln möglichst genau an einander lagern und also auch absolut oder nahezu die gleiche Gestalt besitzen, je nachdem, ob sie derselben Substanz oder isomorphen Substanzen angehören.

Von diesen Betrachtungen aus Schlüsse auf die Gestalt oder Art der Lagerung der Atome zu ziehen, wäre zu weit gegangen. Höchstens wäre es als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen, dass die Lagerung der Atome in den Molekeln isomorpher Körper die nämliche oder, wie man es auch auszudrücken pflegt, die Constitution bei isomorphen Körpern die gleiche ist.

Herr Kekulé [3]), ein Gegner der wechselnden Valenz, erklärt für

---

[1]) Vergl. übrigens L. Sohncke: Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur, Leipzig 1879, S. 206, wo es heisst: „Isomorph sind zwei Substanzen, welche in krystallisirtem Zustande congruente oder doch nahezu congruente Structurformen besitzen (wobei unter Structurformen die obigen 66 Punktsysteme verstanden sind).“ Vergl. auch Groth, „Ueber die Molekularbeschaffenheit der Krystalle“, Festrede, München 1888, S. 8. — [2]) Auf S. 120 ff. ist ausgeführt worden, dass eine Gleichheit der Molekularvolume nicht besteht. Wenn Herr Fock (Einl. i. d. chem. Krystallogr., Leipzig 1888, S. 88) meint, „dass sich das Molekularvolumen isomorpher Substanzen im Allgemeinen als gleich erwiesen hat“, so ist dies nicht wörtlich zu nehmen oder beruht auf mangelhafter Kenntniss der einschlägigen Litteratur. — [3]) Ber. chem. Ges. 1869, 2, 655 bis 657.

wahrscheinlich, dass bei dem Isomorphismus der Ferrosalze mit den Salzen des Magnesiums u. s. w. die Vierwerthigkeit sowohl des Atoms Fe als auch der Gruppe Fe_2 bestehen bleibt und die Carbonate dargestellt werden können durch:

$$CO_3\!\!\left\langle\begin{matrix}Mg\\ \\ Mg\end{matrix}\right\rangle\!\!CO_3 \quad \text{und} \quad CO_3\!\!\left\langle\begin{matrix}Fe\\ \| \\ Fe\end{matrix}\right\rangle\!\!CO_3,$$

wobei es, seiner Meinung nach, „für die Form des Moleküls und folglich auch für die Krystallform des Salzes ganz gleichgültig scheine, ob zwischen den zwei Metallatomen im Inneren des Moleküls noch ein weiterer Zusammenhang stattfinde oder nicht". Danach wäre gleiche Constitution für den Isomorphismus nicht bedingend.

Der genannte Forscher verkennt dabei nicht, dass sich Schwierigkeiten, ja Unmöglichkeiten entgegenstellen, um „den Isomorphismus mit der Theorie der Werthigkeit in volle Uebereinstimmung zu bringen". Bei weiteren Betrachtungen lässt er seine Ansicht, dass die Krystallform die Folge der Form der Molekel ist, fallen und scheint anzunehmen, dass mehrere Molekeln an dem Zustandekommen der Krystallgestalt betheiligt sind. Auch hat er nicht unrecht, wenn er sagt, dass „speciellere Betrachtungen ihn mehrfach zu Ansichten über die Ursachen des Isomorphismus geführt haben, die mit den jetzt herrschenden wenig Aehnlichkeit zeigen", denn eine dieser Ansichten, die l. c. ausgeführt ist, beweist dies zur Genüge. Sie ist indessen etwas zu willkürlich, um hier wiedergegeben zu werden.

Zur Beurtheilung des Wesens des Isomorphismus bieten die meisten Anhaltspunkte die Forschungen über die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle.

Schon Frankenheim[1]), welcher neben „reinen Arten" von Krystallen „gemischte oder Zwischenarten" unterschied und diese als „krystallisirte Verbindungen von zwei oder mehreren isomorphen Körpern in sehr verschiedenen, vielleicht jedem Verhältnisse" definirte, versuchte das Wesen dieser Mischungen zu ergründen. „Da die gemischten Arten", sagt er l. c., S. 258, „sich in ihren physischen Eigenschaften wie homogene Körper zu verhalten scheinen, so nimmt man in ihnen, wie bei flüssigen Verbindungen von Alkohol oder Salzen mit Wasser, eine moleculäre Verbindung, d. h. eine innige Durchdringung der Bestandtheile an." Der Gedanke ist nicht hinreichend scharf zum Ausdruck gebracht und entbehrt nicht eines Widerspruches mit der unmittelbar vorangehenden Vermuthung einer Mischarbeit „in vielleicht jedem Verhältnisse". Doch ist der Vergleich mit gemischten Flüssigkeiten durchaus treffend, wenn er auch erst viel später durch die Ansichten des Herrn van't Hoff über „feste Lösungen" [2]) wiederum Aufnahme fand. Dass Frankenheim das Richtige meinte, ist aus seinen weiteren Ausführungen ersichtlich, namentlich aus den beiden zusammenfassenden Sätzen: „1. Nur die reinen Arten sind homogen, nur sie haben eine eigenthümliche Krystallform" und „2. Die Krystalle der gemischten Arten sind regelmässige Gruppirungen der Krystalle der reinen Arten" (l. c. S. 260).

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1842, **26**, 257. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 322.

Zu den „festen Lösungen“ rechnet Herr van't Hoff allerdings nicht nur isomorphe Mischungen, sondern auch jene eigenthümlichen Mischkrystalle, bestehend „aus ganz verschiedenen Bestandtheilen“, welche Herr O. Lehmann näher beschrieben hat[1]), ferner die farbigen Minerale, deren Substanz an sich farblos ist u. s. w. Im Gegensatz zu Frankenheim nimmt er in allen diesen Fällen Homogeneïtät an, was schwer verständlich ist, wenn damit das innigere molekulare Gefüge und nicht das unserer immerhin rohen Wahrnehmung Zugängliche gemeint sein soll.

Von Bedeutung sind die Ansichten, welche Herr O. Pettersson bei Gelegenheit seiner Studien über die Molekularvolume von Sulfaten und Selenaten zum Ausdruck brachte[2]) und die hier wörtlich angeführt zu werden verdienen:

„Ueber die Art und Weise, in welcher die Vertretung isomorpher Stoffe stattfindet, kann man verschiedene Ansichten haben. Entweder nimmt man an, dass die Vertretung innerhalb des Moleküls geschehe, so dass zwei isomorphe Stoffe sich Atom für Atom ersetzen können bei dem Aufbau des Moleküls einer chemischen Verbindung, oder man erklärt auch die Vertretung der Bestandtheile als ein Zusammenkrystallisiren von Molekülen, die zwei verschiedenen chemischen Verbindungen angehören. In diesem Falle wird z. B. ein Alaunkrystall, der sich in einer gemischten Lösung von Schwefelsäure- und Selensäurealaun gebildet hat, nicht als homogener Körper zu betrachten sein, sondern man muss sich die Entstehung desselben so denken, dass, um den Krystallkern herum, sich abwechselnd Schichten von Schwefelsäure- und Selensäurealaun abgesetzt hätten. . . . Wenn der Isomorphismus der Salze nur in einem Zusammenkrystallisiren derselben bestände, könnte man erwarten, dass das Volumen des auskrystallisirten Products proportional dem grösseren oder geringeren Gehalt an Selensäure continuirlich zunehmen oder abnehmen würde, wenn dagegen der Isomorphismus der Schwefelsäure- und Selensäureverbindungen in einer wirklichen Vertretung der Atomgruppe SO_4 durch SeO_4 innerhalb des Moleküls bestände, so wäre es möglich, da das Molekül jedes Schwefelsäurealauns durch ein ganz bestimmtes Volumen charakterisirt ist, dass dieses Volumen unverändert bliebe, auch wenn ein Theil der Schwefelsäure von Selensäure ersetzt wäre, bis zu einer bestimmten Grenze, wo die Menge der Selensäure hinreichend gross geworden, um dem Alaun die Eigenschaften und das charakteristische Volumen des Selensäurealauns mitzutheilen.“ Die Versuche mit den gemischten Alaunen, sowie mit Lithiumsulfat und -selenat ergaben Herrn Pettersson eine continuirliche Zunahme des Molekularvolums mit der Zunahme an Selenat und eine meist ausgezeichnete Uebereinstimmung der beobachteten Volume mit den auf Grund der Annahme eines Zusammenkrystallisirens der Salze berechneten. Man darf daher ohne Bedenken den Worten, mit welchen er seine Untersuchung schliesst, beistimmen: „Insofern es erlaubt ist, von der Raumerfüllung der chemischen Verbindungen auf die Natur des Isomorphismus derselben zu schliessen, wage ich die Vermuthung auszusprechen, dass der Isomorphismus der Selensäure- und Schwefel-

---

[1]) Molekularphysik, 1 (1888), 427, 658; z. B. Salmiak und Eisenchlorid, Salmiak und Nickelchlorür, Tetramethylammoniumjodid und Chrysoïdinchlorhydrat u. s. w. — [2]) Ber. chem. Ges. 1876, 9, 1676.

säureverbindungen in einem innigen Zusammenkrystallisiren derselben besteht."

Der Frage über die Natur des Isomorphismus suchten mehrere Forscher, namentlich Herr Mallard [1]), von einer anderen Seite beizukommen und machten die experimentellen Erfahrungen über das optische Verhalten isomorpher Mischungen zum Ausgangspunkte theoretischer Behandlungen. Herrn Pockels [2]) gebührt das Verdienst, an der Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials die zwei möglichen Hypothesen einer eingehenden Prüfung unterzogen zu haben.

Die beiden Hypothesen charakterisirt er wie folgt:

„I. Eine isomorphe Mischung ist vergleichbar einer Mischung verschiedener Flüssigkeiten oder einer Lösung, d. h. die einzelnen Moleküle der gemischten Substanzen vertreten sich gegenseitig beim Aufbau des Krystalles, oder, den Krystallstructurtheorieen gemäss ausgedrückt, an Stelle der Moleküle des dem Mischkrystall entsprechenden regelmässigen Punktsystems befinden sich in regelloser Vertheilung Moleküle der verschiedenen gemischten Substanzen."

„II. Ein Mischkrystall ist aus sehr kleinen Krystallindividuen oder sehr dünnen Schichten der verschiedenen ihn zusammensetzenden isomorph krystallisirten Substanzen, die mit gleicher krystallographischer Orientirung an einander gelagert sind, aufgebaut, wie es im Groben bei der isomorphen Fortwachsung der Fall ist."

„Nach der Hypothese I, welche den z. B. von van't Hoff vertretenen Vorstellungen über „feste Lösungen" entspricht, ist ein Mischkrystall optisch homogen, während dies nach der Anschauung II streng genommen nicht der Fall ist; bei der letzteren muss vorausgesetzt werden, dass die Dimensionen der einzelnen Krystallfragmente der reinen Substanzen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind, damit wenigstens die der Beobachtung entsprechende scheinbare Homogeneïtät der Mischkrystalle erklärt wird. Der Unterschied, welcher aus diesen beiden Anschauungen für die Behandlung unseres Problems resultirt, ist folgender."

„Nach I. findet die Lichtbewegung in jedem Punkte des Mediums nach einem und demselben Gesetze statt, welches von den Gesetzen der Lichtbewegung in den Krystallen der componirenden Substanzen verschieden ist; nach II. dagegen erfolgt die Lichtbewegung an verschiedenen Stellen des Mischkrystalles nach verschiedenen Gesetzen, nämlich (ausser in Punkten der Grenzflächen verschiedenartiger Krystalltheilchen) bald nach dem für den einen, bald nach dem für den anderen reinen Krystall gültigen. Man kann auch kurz sagen: nach Hypothese I ist die Mischung so innig, dass sie bereits innerhalb der Wirkungssphäre der bei der Lichtbewegung wirksamen Kräfte homogen ist; nach II. dagegen sind die Theilchen der gemischten reinen Substanzen sehr gross gegen jene Wirkungssphäre, wenn auch noch klein gegen die Lichtwellenlänge."

„Da hiernach der Unterschied gewissermaassen nur ein quantitativer ist, so schliessen die Hypothesen I und II einander keineswegs nothwendig

---

[1]) Ann. des mines 1876 (7), **10**, 175 ff.; ibid. 1881 (7), **19**, 256 ff.; Bull. soc minér. de Fr. 1880, **3**, 3; ibid. 1881, **4**, 71. — [2]) N. Jahrb. f. Min. 189[illegible] Beil.-Bd. **8**, 117.

aus; vielmehr wäre es ganz wohl denkbar, dass die Wahrheit in der Mitte läge und beide Anschauungen in Grenzfällen zutreffen."

Das Ergebniss der Untersuchung des Herrn Pockels ist, dass mehrfach beide Arten von Berechnungen mit den Beobachtungen übereinstimmen, in gewissen Fällen passt aber entweder die eine oder die andere besser, so dass eine Entscheidung zu Gunsten einer der beiden Hypothesen nicht getroffen werden konnte und der genannte Forscher der Ansicht ist, dass hierfür neues genaues Beobachtungsmaterial gesammelt werden müsse.

Nicht direct als Erklärung für das Wesen des Isomorphismus, sondern für das Zustandekommen isomorpher Körper führte schon H. Kopp die Thatsache an, dass Kalium und Natrium, welche in ihren einfachen Verbindungen niemals isomorph sind, sich ohne Aenderung der Gestalt der resultirenden Verbindung vertreten können, wenn diese sonst analog zusammengesetzten Verbindungen complicirte sind. Er führte diese Erscheinung auf den Umstand zurück, dass ein Natriumatom seine von dem Kaliumatom abweichende Individualität in einer grossen Molekel nicht zur Geltung bringen kann (vergl. S. 119). Als Beispiel hierfür bezeichnete er die Aluminiumalaune der beiden genannten Alkalimetalle, Verbindungen, welche mit Recht allgemein für isomorph gelten.

Aehnliche Fälle hob ein Jahr später (1864) Herr Ch. de Marignac hervor. Er verglich (siehe S. 272) die ähnlichen Gestalten einer Silicowolframsäure und ihre unter sich isomorphen Salze des Calciums und Baryums, d. h.:

$$4\,H_2O \,.\, SiO_2 \,.\, 12\,WO_3 + 22\,H_2O$$
$$2\,CaO \,.\, 2\,H_2O \,.\, SiO_2 \,.\, 12\,WO_3 + 22\,H_2O$$
$$2\,BaO \,.\, 2\,H_2O \,.\, SiO_2 \,.\, 12\,WO_3 + 22\,H_2O$$

Der genannte Forscher bemerkt dazu: „On doit remarquer l'isomorphisme parfait de ces sels acides de baryte et de chaux avec l'acide silicotungstique rhomboédrique. Ces composés renferment tous la même quantité d'eau de cristallisation, en sorte que l'on pourrait voir dans ces faits un exemple d'isomorphisme entre l'eau, la baryte et la chaux. Cependant cet isomorphisme parait bien peu probable si l'on remarque que la composition atomique de l'eau n'est point en réalité semblable à celle de la baryte ou de la chaux. Il me semble que cette analogie de formes doit être expliquée par une autre cause .... C'est que deux composés renferment un élément, ou un groupe d'éléments communs qui en forme de beaucoup la plus grande partie en poids, peuvent être isomorphes quand bien même les éléments par lesquels ils diffèrent n'ont pas une constitution atomique semblable [1])."

Die von Herrn de Marignac beobachteten Thatsachen passen so gut in die Kategorie derjenigen Erscheinungen, die hier unter Morphotropie zusammengefasst worden sind, dass der ausgezeichnete Genfer Forscher sie unzweifelhaft dazu gerechnet hätte, wären ihm die erst ein Jahr später (1865) erschienenen Untersuchungen des Herrn Hiortdahl über „partielle Isomorphie" (siehe S. 225) bereits bekannt gewesen.

Es beruht aber gewiss auf einem Missverständniss, wenn Herr

---

[1]) Ann. chim. phys. 1864 (4), 3, 38.

Daniel Klein[1]) die soeben wiedergegebenen Ansichten des Herrn de Marignac mit heranzieht, um seinen neuen Begriff „isomorphisme de masse“ zu begründen, welchen er dem üblichen, von ihm „isomorphisme de constitution“ genannt, gegenüberstellt. Seine Definitionen lauten:

„1. Deux composés sont dits isomorphes lorsqu'ils présentent la même forme cristalline, et peuvent cristalliser en proportion quelconque dans les mêmes cristaux.“

„2. Deux composés isomorphes possèdent une constitution chimique semblable (*isomorphisme de constitution*), ou sont formés pour la plus grande partie de mêmes éléments ou d'éléments de fonction chimique analogue (*isomorphisme de masse*).“

Der Massenisomorphismus besteht nach Herrn D. Klein lediglich bei Körpern, welche bis auf zwei oder drei Einheiten dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen. Belegt wird der neue Satz durch folgende Paare von Verbindungen:

(a_1)	Silicowolframsäure,	$4H_2O . SiO_2 . 12WO_3 + 29H_2O$
(b_1)	Borowolframsäure,	$B_2O_3 . 9WO_3 + 24H_2O$
(a_2)	Diammoniumborowolframat,	$2(NH_4)_2O . B_2O_3 . 9WO_3 + 19H_2O$
(b_2)	Ammoniummetawolframat,	$(NH_4)_2O . 4WO_3 + 8H_2O$
(a_3)	Baryummetawolframat,	$BaO . 4WO_3 + 9H_2O$
(b_3)	Baryumborowolframat,	$2BaO . B_2O_3 . 9WO_3 + 18H_2O$

Die procentische Zusammensetzung berechnet sich für:

(a_1)		(b_1)	
SiO_2	1,74	B_2O_3	2,72
$12WO_3$	80,98	$9WO_3$	80,61
$33H_2O$	17,28	$24H_2O$	16,67

(a_2)		(b_2)	gefunden
$2(NH_4)_2O$	3,99	$(NH_4)_2O$	4,05
B_2O_3	2,69	—	—
$9WO_3$	80,18	$4WO_3$	83,00
$19H_2O$	13,14	$8H_2O$	12,93

---

[1]) Compt. rend. 1882, **95**, 781 und Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 260 bis 266. Vergl. auch mein Referat in Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 408, wo des Verfassers falsche Schreibweise der Formeln und falsche Berechnung der procentischen Zusammensetzung berichtigt sind. — Beiläufig sei hier bemerkt, dass Herr Klein die krystallographischen Angaben des Herrn Scheibler (Journ. f. prakt. Chem. 1861, **83**, 273 bis 332) über die Metawolframate mehrfach irrig wiedergiebt. Während dort die Salze des Kaliums und Natriums als wahrscheinlich regulär bezeichnet werden, sind sie bei Herrn Klein als tetragonal aufgeführt; das dort unbestimmt gebliebene Zinksalz wird in der französischen Arbeit mit dem Nickel- und dem Kobaltsalze zusammen in eine gemeinsame monokline Gruppe eingereiht, obwohl das Kobaltsalz von Herrn Scheibler für tetragonal gehalten worden ist u. dergl. mehr. Freilich hat neuerdings Herr Wyrouboff (Bull. soc. franç. de minér. 1892, **15**, 63 bis 96) manche Angabe des Herrn Scheibler corrigirt, das tetragonale System für das Kalium- und das Natriumsalz, das monokline für das Zinksalz, aber auch das rhombische für das Kobaltsalz festgestellt; das Alles vermochte jedoch Herr Klein nicht zehn Jahre im Voraus zu wissen.

sammensetzenden chemischen Moleküle durch solche des zweiten Salzes ersetzt werden, dass also . . . die Doppelsalze den einfachen Salzen nicht chemisch, sondern physikalisch morphotrop verwandt sind. — Es bilden sich in diesen Fällen Mischkrystalle in sehr beschränktem Verhältniss und Schichtkrystalle.

„IV. Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt... Solche Salze stehen ebenfalls wie die vorigen im Verhältniss physikalischer Morphotropie, doch nicht in allen Fällen im strengen Sinne. Beobachtet sind nur Schichtkrystalle. (Anm. Man könnte die Moleküle wasserhaltiger Salze als Eismoleküle betrachten, in welchen einzelne Moleküle H_2O durch Moleküle des Salzes ersetzt sind.)

„V. Physikalisch isomere Modificationen desselben Körpers . . . . Physikalisch metamere Modificationen kann man entstanden denken durch Ersetzung einiger chemischer Moleküle durch gleichartige aber anders orientirte; physikalisch polymere besitzen wenigstens insofern eine gewisse Aehnlichkeit, als nach der Theorie der physikalischen Isomerie ihre physikalischen Moleküle aus denselben chemischen zusammengesetzt sind. Beobachtet sind nur Schichtkrystalle und orientirte Stellung bei der Umwandlung.

„VI. Chemisch verschiedene Körper, die in gewisser Beziehung stehen . . . Es bilden sich nur Schichtkrystalle und die Bildung solcher gelingt im Allgemeinen nur unter besonders günstigen Verhältnissen (z. B. Jod und Jodblei u. s. w.).

„VII. Chemisch völlig verschiedene Körper . . . Es handelt sich hierbei ebenfalls nur um Schichtkrystalle (z. B. Quarz und Kalkspath u. s. w.).

„Es wäre hiernach zu schliessen, dass eine gelöste Substanz den Sättigungspunkt in Bezug auf Krystalle einer fremden Substanz um so eher erreichen kann, je näher die beiden Körper ihrer chemischen Zusammensetzung nach verwandt sind, dass indess auch völlige Verschiedenheit die Möglichkeit der Bildung von Misch- und Schichtkrystallen nicht ganz ausschliesst. Es stände somit das Verhalten chemisch ähnlich constituirter Körper, Misch- und Schichtkrystalle zu bilden, in gewisser Analogie damit, dass sich solche in der Regel auch in dem gleichen Lösungsmittel lösen, wovon bekanntlich aber ebenfalls da und dort Ausnahmen zu finden sind. Bildung solcher combinirter Krystalle lässt also nicht mit Zuverlässigkeit, sondern nur mit einiger Wahrscheinlichkeit auf analoge chemische Constitution Schlüsse ziehen."

Bei obiger Klassification sind, wie man sieht, die geometrischen oder morphologischen Verhältnisse bei Seite gelassen worden. Es lässt sich aber erkennen, dass die Gruppe I den isomorphen und isodimorphen Körpern entspricht; dass die Gruppen II bis V im Abschnitt „Morphotropie" Erwähnung gefunden haben, wobei die Gruppen III und IV auch wohl die Erscheinung, die von Herrn Muthmann unter der Bezeichnung Symmorphismus (S. 287) belegt worden ist, umfassen würden. Die Gruppen VI und VII endlich haben mit den hier behandelten Erscheinungen wenig zu schaffen, da bei ihnen von „Beziehungen zwischen Krystallgestalt und chemischer Zusammensetzung" nicht die Rede sein kann.

---

morphismus über die Grenzen der Krystallsysteme hinaus[1]). Das Alles wäre nur dazu angethan, eine unlösbare Verwirrung in den Begriffen hervorzurufen, das Festgestellte zu erschüttern, um wieder von vorn anzufangen, aus chaotischen Zuständen durch differenzirende, systematisirende Sichtung des Materials eine Ordnung zu schaffen, widerstrebte es der Mehrzahl der auf diesem Gebiete thätigen Forscher nicht, den gewonnenen festen Boden zu verlassen, um einigen neuen abweichenden, aber auch nicht immer verbürgten Thatsachen zu Liebe die erkannten Gesetzmässigkeiten für unzutreffend zu erklären.

Die Abweichungen brauchen weder geleugnet, noch verschwiegen, noch zwangsweise angepasst und durch forcirte Scheinerklärungen in ein System, in welches sie nicht hinein gehören, eingereiht zu werden. Unsere Erkenntniss ist an ihr Ziel noch nicht angelangt und so brauchen wir es denn auch nicht zu scheuen, in ihr Lücken anzuerkennen, deren Ausfüllung nur durch weiteres von Voreingenommenheit freies Forschen erreicht werden kann.

Dass eine Differenzirung der Erscheinungen, mit denen sich die physikalische Chemie der Krystalle befasst, schon jetzt möglich und geboten ist, wird jeder Unbefangene zugeben, ob wir aber bereits gegenwärtig an eine alle Erscheinungen umfassende Klassification denken dürfen, mag dahingestellt bleiben. Allzu leicht könnte man dabei in einen starren Schematismus gerathen und Erscheinungen voraussagen, deren Existenz durchaus keine Naturnothwendigkeit ist.

Immerhin ist es nicht unangebracht, eines von Herrn O. Lehmann[2]) herrührenden Versuches in dieser Richtung zu gedenken, welcher als Ergebniss seiner Forschungen über Mischbarkeit verschiedener, chemisch wohl definirter Substanzen anzusehen ist.

Die Klassification des Herrn Lehmann ist folgende:

„I. Isomorphe (d. h. morphotrop nahe verwandte) Körper. Es bilden sich Mischkrystalle, entweder in allen Mischungsverhältnissen oder wenigstens bis zu gewissen Grenzen. Schichtkrystalle entstehen im Allgemeinen nicht von selbst aus gemengten Lösungen, sondern nur beim Einbringen eines Krystalles der einen Substanz in eine Lösung der anderen.

„II. Morphotrop (entfernt) verwandte Körper. Wenn ... es gestattet wird, aus den wenigen Beobachtungen eine Regel zu formuliren, so kann man sagen: Es bilden sich in diesem Falle aus gemischten Lösungen sowohl Mischkrystalle wie Schichtkrystalle, aber erstere nicht in allen Verhältnissen.

„III. Einfache Salze und Doppelsalze .... Die Aehnlichkeit kann man sich dadurch bedingt denken, dass die physikalischen Moleküle des Doppelsalzes aus den Molekülen des einfachen Salzes in der Weise entstehen, dass einzelne der das physikalische Molekül zu-

[1]) Es ist vielleicht nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, dass diese Annahme einer Isomorphie und Zusammenkrystallisation von Körpern verschiedener Systeme in Herrn Pasteur bereits im Jahre 1848 einen entschiedenen Gegner fand, was er deutlich zum Ausdruck brachte in einer gegen die Ansichten Aug. Laurent's gerichteten Kritik. Vergl. Ann. chim. phys. 1848 (3), 23, 294. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, 1, 17.

wird durch die üblichen „Rechenoperationen“ unterstützt, welche unfehlbar zum gewünschten Ergebniss führen. Da es sich nicht um völlige Ausgleichung zweier Werthe handelt, sondern um ein Erzielen von Aehnlichkeiten, welche einen Vergleich zulassen, so genügen natürlich Operationen mit verhältnissmässig einfachen Zahlen, z. B. den fünf ersten ganzen Zahlen und Brüchen, wie $^1/_2$, $^1/_3$, $^2/_3$, $^3/_2$, $^5/_4$, $^5/_8$. Weitere von der Rechnung unabhängige „Operationen“ bestehen in einem beliebigen Auseinanderreissen der in einer Verbindung anerkannten Atomgruppen in ihre Atome. So werden beim tetragonalen Erythroglucin, $C_4H_6(OH)_4$, zwei Gruppen C_2O_2 und daneben H_{10} unterschieden, den ersteren Stellungen an den beiden Nebenaxen, H_{10} dagegen an der Hauptaxe zugewiesen (l. c. S. 269). Die intramolekulare Orientirung der Atome im hexagonal hemimorphen Tolylphenylketon, $C_6H_5 . CO . C_6H_4CH_3$, stellt sich Herr Schrauf in der Weise vor, dass an jedem Ende der drei Nebenaxen je zwei C-Atome gelagert sind, dass aber die Enden der Hauptaxe (Hemimorphieaxe) von H_5CO bezw. H_4CH_3 eingenommen werden (l. c. S. 271). — Valenz und Zahl der Atome werden aber nicht ausser Acht gelassen und es wird daran erinnert, dass schon Herr J. D. Dana „bewiesen“ habe, „dass die Existenz tetragonaler und hexagonaler Formen durch die Zahl 4 oder 3 der Atome des negativen Elementes bedingt ist“, wobei freilich der diesen Beweis wieder einschränkende Satz folgt: „dass jedoch diese Atomzahl auch Formen anderer Symmetrie hervorzurufen vermag“ (l. c. S. 270). Bei genauer Betrachtung würde sich natürlich herausstellen, dass hexagonale und tetragonale Formen auch ohne die Zahl 3 bezw. 4 zu Stande kommen können, sei es denn, dass man einer solchen Gesetzmässigkeit zu Liebe die betreffenden Formeln mit der geeigneten Zahl multiplicirte. — Herr Schrauf findet auch den Hemimorphismus des Turmalins „ebenfalls erklärbar durch die antithetische Lagerung der trivalenten Elemente B_2 und Al_4, welche (ohne Rücksicht auf die übrigen Elemente) man längs der Hauptaxe gelagert annehmen kann“. „Die Anzahl der Atome“, heisst es dann weiter, „würde erklärlich machen, warum am antilogen Pole die zweimal steileren Flächen gegenüber der Entwickelung des analogen Poles dominiren“ (!) (l. c. S. 271) [1]).

Für die „Rechenoperationen“ des Herrn Schrauf möge ein Beispiel angeführt werden, welches für die Regel gilt:

„Einzelne Verbindungen besitzen je zwei Parameterwerthe, welche der Atomzahl zweier im Körper vorhandenen Grundstoffe genau proportional sind“ (l. c. S. 274). Man beachte das Wort „genau“ und vergleiche damit folgende Rechnung:

„$C_{15}H_{20}O_4$, Metasantonsäure . . . . 0,7673 : 1 : 0,9606
= 2 (0,3836) : 1 : $^1/_2$ (1,9212)
1 5,008
O_4 H_{20}“

---

[1]) Hierbei werde ich unwillkürlich an einen angehenden organischen Chemiker erinnert, der mir Krystalle einer Substanz aus der Fettreihe zum Messen überbrachte und dabei den bemerkenswerthen Ausspruch that, dass man bei aromatischen Verbindungen wohl einer eingehenden krystallographischen Untersuchung enthoben sei, da sie ja doch wohl alle hexagonal krystallisiren müssen. So hatte der junge Mann das Benzolschema des Herrn Kekulé aufgefasst! Würde sich dieser Gedanke nicht vielleicht zum Ausgangspunkt tiefsinniger theoretischer Betrachtungen empfehlen?

Mit anderen Worten, um das Verhältniss der Atomzahl von O und H, d. h. 4:20 = 1:5, zu erreichen, wird einfach eine der Axen (c) viermal so gross genommen, als sie sich aus der Grundform, welcher der Habitus des Krystalls zu Grunde liegt, ergeben hat. Es ist leicht einzusehen, dass, wenn diese Axe etwa 0,63 bis 0,64 oder 0,75 bis 0,77 betragen hätte, man dasselbe Ergebniss durch Multiplication mit 6 bezw. 5 zu erreichen haben würde. Sonst hätte man sich durch „Operationen" an beiden Axen unter Anwendung von Brüchen behelfen können. — Wenn Herr Schrauf ferner der Meinung ist, dass er im Stande ist, aus den geometrischen Constanten eines Körpers diejenigen „verwandter Gebilde" mit Hülfe seiner „Atometer" (Grösse der Atome) abzuleiten und dadurch für die Richtigkeit seiner Zahlenmanipulationen eine Controle zu erhalten (vergl. l. c. S. 275 und 276), so dürfte er in einem Irrthum befangen sein, denn seine Rechnungen drehen sich im Kreise. Auch in einer späteren Vertheidigung seiner Rechenmethode [1]) kommt er trotz Hinzuziehung der Werthigkeit der Atome und des noch grösseren Gewirres von Annahmen nicht weiter.

Eine auf ähnlichen Annahmen beruhende spätere Arbeit [2]) schliesst Herr Schrauf mit folgender Aufforderung an die Kritik:

„Die vorliegenden Zeilen werden ihren Zweck erfüllt haben, wenn sie vermöchten, eine auf Zahlen, nicht aber auf Worte basirte Discussion über die angeregten Fragen in Fluss zu bringen."

Derjenige, der sich darauf einlässt, würde stillschweigend die Richtigkeit der von Herrn Schrauf befolgten Principien und Methoden anerkennen. Von Seiten der exacten Forschung kann ihnen aber nur Willkürlichkeit zuerkannt und offene Zurückweisung zu Theil werden.

Von gleichem Streben beseelt, die Gestalt aus der chemischen Formel abzuleiten, ist neuerdings auch Herr Fock aufgetreten [3]). Seine Methode unterscheidet sich indessen von jener des Herrn Schrauf dadurch, dass sie nicht rechnerisch, sondern constructiv ist und die Stereochemie zu Hülfe nehmen zu wollen scheint. Herr Becke [4]), welcher auf den ersten Aufsatz des Herrn Fock eine Kritik folgen liess, hat in demselben fundamentale thatsächliche Unrichtigkeiten nachgewiesen, welche den ganzen künstlichen Bau zum Zusammensturz bringen und seine Besprechung mit der zwar harten, aber nicht unverdienten Zurechtweisung geschlossen:

„Ich kann die Erörterung nicht schliessen, ohne meine Befürchtung auszusprechen, dass ein Forschungszweig, von dem ich glaube, dass er eine Zukunft vor sich hat, durch Arbeiten, wie die eben besprochene, in den Augen Vieler discreditirt werden dürfte."

Man mag in der That über den Werth und die zukünftige Bedeutung der neuen Richtung in der Chemie, der Stereochemie, verschiedener Ansicht sein; — Eines werden aber wohl Alle zugeben: dass man sich von ihrer Anwendung zur Klärung krystallographisch-chemischer Structurfragen in der Form, wie dies in den erwähnten Arbeiten geschieht, nur wenig Erfolg versprechen kann.

---

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1886, 1, 234, veranlasst durch ein Referat des Herrn O. Mügge, ibid. 1886, 1, -7-. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 433 bis 485. — [3]) Ibid. 1892, 20, 76 bis 84 und 434 bis 444. — [4]) Ibid. 1892, 20, 253 bis 258.

Die vorstehenden Ausführungen haben zwar gezeigt, dass die Ansichten über die Fragen, mit denen sich die physikalische Chemie der Krystalle befasst, noch nicht überall geklärt sind, dass manche der gegenwärtigen Erklärungsversuche als gezwungen und verfrüht gelten müssen; es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass eine systematische Durchforschung des in Rede stehenden Gebietes das Werk nur weniger, nur der letzten Jahre ist. Berücksichtigt man hierbei die vielen bereits erzielten schönen Resultate und dass manche schon lange geahnte Gesetzmässigkeit nunmehr einen präcisen Ausdruck gefunden hat, so wird man alle etwa noch nicht überwundenen Zweifel über eine erfolgreiche Entwickelung des Wissenszweiges, welchem vorstehende Blätter gewidmet sind, schwinden sehen und die Ueberzeugung gewinnen, dass die exacte Forschung auch fernere Siege erringen wird.

NACHTRÄGE.

S. 3, Anm. 1: Vor Herrn Sohncke und auch vor Bravais hatte Frankenheim in einer Reihe von Abhandlungen und selbstständigen Schriften (Crelle's Journ. 1832, **8**, 178 bis 186; Die Lehre von der Cohäsion. Breslau 1835, in 8°, S. 311; System der Krystalle. Breslau 1842, 194 S. in 4°-Sonderabdr. aus Nova Acta Acad. Nat. Cur. **19**, Abth. 2; vergl. ferner: Pogg. Ann. 1856, **97**, 337 und ibid. 1867, **132**, 632) Ansichten über die Krystallstructur entwickelt und zunächst 15, später 14 Krystallgruppen, welche sich in sechs Krystallsysteme vertheilen, unterschieden.

S. 6: Meiner Aeusserung gegenüber (Anm.), dass Salmiak aus wässerigen Lösungen in Oktaëdern krystallisirt, bemerkt Herr Retgers (briefl. Mitth.): „Dies ist nicht richtig. Es bildet der Salmiak, selbst in den bekannten Skeletten, keine Oktaëder, sondern „Trapezoëder". Dies wurde schon 1828 von Marx (Schweigg. Journ. **54**, 299) ganz ausführlich und überzeugend nachgewiesen, indem er zeigte, dass Oktaëder weder isolirt, noch an den Skeletten vorkamen, sondern die eigenthümlichen spitzen, unvollkommen ausgebildeten Ikositetraëder oder, wie er sie nennt, „Leucitpyramiden". An mikroskopischen Salmiakkrystallen kann sich Jeder überzeugen, dass die vierflächigen Zuspitzungen der Skelettäste viel zu spitz für das Oktaëder sind. — Diese wichtige Entdeckung von Marx scheint später in Vergessenheit gerathen zu sein. In den chemischen Lehrbüchern (z. B. Michaelis, 1884, **3**, 477; Gmelin-Kraut, 1872, **1**, 566) werden immer die Salmiakskelette als eine „Aneinanderreihung von kleinen Oktaëdern" beschrieben. Auch Herr Lehmann spricht leider überall wiederum von „oktaëdrischen Formen" des Salmiaks (z. B. Molek.-Phys. 1888, **1**, 427 etc.). Ich machte schon in Zeitschrift für physik. Chemie 1892, **9**, 312 darauf aufmerksam, dass die Salmiakskelette nicht als echte oktaëdrische Gebilde, wie z. B. bei Magnetit, Gold u. s. w., aufgefasst werden dürfen, und dass desshalb der Ausdruck „Umkehrung" auf der alten falschen Annahme beruht (l. c. S. 314, Anm. 1). — Den wichtigen Aufsatz von Marx finde ich nirgends erwähnt, obwohl die Figur 33 in Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 247 offenbar Marx' Fig. 5 ist. — Dass am Salmiak Oktaëder niemals vorkommen, behaupte ich natürlich nicht: habe ich doch selbst aus aluminiumchloridhaltiger Lösung, NH_4Cl-Krystalle in Oktaëder-

form gezüchtet (l. c. S. 315, 316), wie sie wohl noch niemals so gross erhalten worden sind. Aus rein wässeriger Lösung bilden sich aber niemals Oktaëder."

S. 10: Frankenheim (Pogg. Ann. 1867, **132**, 632) erwähnt, dass er bereits 1832 (Crelle's Journ. **8**, 178 bis 186) die Bezeichnung der Krystallflächen durch die Indices angewendet habe, also dieselbe, welche später allgemein als die Miller'sche bekannt wurde. Die Indices erhält er durch Construction: er fällt vom Axenmittelpunkte auf eine Krystallfläche die Normale und von deren Fusspunkte wiederum Normalen auf die Axen. Die von dem Mittelpunkte und den Fusspunkten der letzteren Normalen bestimmten Axenabschnitte sind dann proportional den Miller'schen Indices der Krystallfläche.

S. 17: Herr le Bel (Bull. soc. chim. 1872 [2] **17**, 387 und Ber. chem. Ges. 1872, **5**, 391) fand, dass Amylaminalaun $(NH_3 . C_5H_{11})_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$, welcher regulär krystallisirt und nach Schabus (Best. d. Kryst.-Gest. Wien 1855, S. 13) die Gestalten $\{111\}$ und $\{101\}$ aufweist, sowohl in Krystallen als auch in der Lösung circularpolarisirend („optisch activ") ist. —

S. 18: Das tetragonal trapezoëdrisch hemiëdrisch krystallisirende Strychninsulfat, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_4 . 6 H_2O$, bildet das einzige sonst noch bekannte Gegenstück zum Amylaminalaun, indem es ebenfalls in Krystallen und in Lösung optisch activ ist.

S. 35: Schwefel in triklinen Krystallen giebt Herr Ch. Friedel an zufällig erhalten zu haben, bei Gelegenheit einer Dampfdichtebestimmung nach Herrn V. Meyer's Verfahren. Die Krystalle sind unbeständig und wandeln sich leicht um (Bull. soc. chim. 1879 [2] **32**, 114). Sichere Beweise für die richtige Deutung des Systems fehlen. — Dass nach den Herren Fouqué und Michel-Lévy (l. c.) auch O. Silvestri in Gazz. chim. ital. 1873, **3**, 578 triklinen Schwefel beschreibt, beruht lediglich auf einem Missverstehen des im italienischen Original gebrauchten Ausdruckes „trimetrico", welcher rhombisch bedeutet, von den genannten Autoren aber mit „triclinique" übersetzt worden ist.

Herr H. M. Vernon beschreibt Philos. Mag. 1891 [5] **32**, 365 bis 370 eine neue angeblich rhombische Modification des Phosphors, welche aus der regulären durch langsame Abkühlung entstehen und sich durch rasche Abkühlung in sie umwandeln soll. Ihr Schmelzpunkt soll bei 45,3°, also um 1° höher als der der regulären (44,3°) liegen und ihr spec. Gewicht bei 13° 1,8272 — das der regulären bei derselben Temperatur ist 1,8177 — betragen. Diese „neue" Modification dürfte wohl zweifelhaft sein und ihre rhombische Form nicht erwiesen.

S. 36: Herr W. Prinz betrachtet die hexagonale Modification des Iridiums als zweifelhaft, wodurch auch die Dimorphie dieses Elementes fraglich sein würde (Compt. rend. 1893, **116**, 393).

S. 37: Herr Retgers (briefl. Mitth.) macht mich darauf aufmerksam, dass die von Herrn Carey Lea beschriebenen Modificationen des Silbers colloïdal, also amorph sind. Meine Schlussbemerkung wäre demnach zu streichen.

Herr Retgers (briefl. Mitth.) betrachtet, ohne im Princip die Möglichkeit des Auftretens zweier regulären heteromorphen Modificationen in Abrede stellen zu wollen, die Dimorphie der Ammoniumhaloïde als nicht erwiesen: „Dass der Salmiak, wie Herr Lehmann (Molek.-Phys. 1888, 1, 792) angiebt, aus kalter Lösung in Skeletten, aus heisser in Würfeln krystallisirt, ist für die Dimorphie durchaus nicht beweisend. Es ist nur ein Beleg für die gewöhnliche Erscheinung einer verschiedenen Ausbildung derselben Substanz unter verschiedenen Bedingungen."

Herr S. L. Penfield (Amer. Journ. sci. 1892 [3] **43**, 22) hat gezeigt, dass $CsCl_2J$ dimorph ist: rhombisch und hexagonal-rhomboëdrisch.

Nach demselben Forscher (Amer. Journ. sci. 1892 [3] **44**, 311 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 420) sind dimorph:

$CsHgCl_3$ . . . . regulär, rhombisch
$CsHgClCr_2$ . . . „ „
$CsHgBr_3$ . . . . „ monoklin.

Ausserdem zeigen die beiden ersten Verbindungen Krystalle eines abweichenden Typus, die zwar auf das rhombische Axenverhältniss, jedoch meist nur mit sehr complicirten Indices bezogen werden können und ihrem Habitus nach von durchaus trikliner Symmetrie erscheinen. Möglicher Weise sind das Chlorid und das Chlorbromid trimorph.

S. 40: Die Herren Michel-Lévy und Munier-Chalmas (Bull. soc. franç. de Minér. 1892, **15**, 159) haben im Verlauf ihrer Untersuchungen über die „neuen Arten der Kieselsäure" festgestellt, dass die von ihnen mit den Namen Quarzin und Lutecin benannten Substanzen mit einander und mit Chalcedon identisch, optisch zweiaxig und positiv sind und beiläufig ein spec. Gewicht von 2,6 besitzen.

S. 41: Neben den beiden aufgeführten Modificationen des Zirkoniumdioxyds sind noch zwei neue zu erwähnen. Die eine ist nach den Darstellern, Herren Hautefeuille und Perrey (Compt. rend. 1890, **110**, 1038) rhombisch. Die zweite beschrieb Herr E. Hussak (N. Jahrb. f. Miner. 1892, **2**, 142 und 1893, **1**, 89) als ein in der Provinz São Paulo, Brasilien, von ihm entdecktes und Brazilit benanntes monoklines Mineral. Der genannte Forscher glaubte zunächst es mit einem Tantalo-Niobat zu thun zu haben; eine quantitative Untersuchung des Herrn C. W. Blomstrand ergab jedoch fast reines Zirkoniumdioxyd (86,52 Proc.). Vielleicht ist die rhombische Modification der beiden französischen Forscher identisch mit Brazilit; vielleicht gehören dazu auch die rhombischen oder monoklinen Krystalle, die Herr Wunder darstellte.

S. 42: Bei $AgClO_3$ muss die Reihenfolge sein: tetragonal, regulär, da sonst überall die stabile Modification vorangestellt worden ist.

S. 49: $Am_5O_5 . JO (OMoO_2)_6 . 6 H_2O$ (Ammoniumhexamolybdänperjodat): α triklin, β triklin. M. Weibull, bei C. W. Blomstrand, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **1**, 33.

S. 54: Es mag nochmals betont werden, dass der Polymorphismus der im zweiten Theil der Tabelle aufgenommenen Körper durchaus nicht vollkommen sichergestellt ist. Viele auf optischem Wege ermittelten

heteromorphen Modificationen können sich ganz wohl als vorübergehende Aenderungen durch Temperatur unter Beibehaltung derselben Molekularconstitution erweisen, da durchaus nicht in allen Fällen die Plötzlichkeit der Umwandlung festgestellt worden ist, auf welche ein besonderer Nachdruck zu legen wäre. Unter diesem Vorbehalte mögen noch folgende Fälle angeführt werden:

Nach den Untersuchungen des Herrn H. Laspeyres (Zeitschr. f. Kryst. 1892, **20**, 535) ist die Verbindung NiS dimorph, indem ausser dem Millerit auch dem Beyrichit diese, und nicht, wie bisher angenommen wurde, die Formel Ni_5S_7 zukommt. Der Beyrichit ist hexagonal-rhomboëdrisch mit einem Axenverhältniss, welches mit dem sonst für Millerit angegebenen genau übereinstimmt. Unterschiede beider Minerale bestehen in der Farbe und dem spec. Gewichte (Beyrichit: 4,699; Millerit: 5,26 bis 5,9). Der Millerit ist nach Herrn Laspeyres eine Paramorphose des Beyrichits, seine eigenen geometrischen Constanten sind demnach noch nicht bekannt.

Herr G. Rousseau (Compt rend. 1890, **110**, 1032) beschreibt eine von ihm erhaltene Verbindung $Fe_2O_3 . H_2O$, welche er als eine heteromorphe Modification des Göthits ansieht, obwohl ihre Krystalle ebenfalls rhombisch sind.

Zahlreiche Fälle von Polymorphismus bei Sulfaten und Chromaten schildert Herr Wyrouboff (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 308 bis 319 und 1891, **14**, 254 bis 270):

Na_2SO_4 1) rhombisch, 2) wahrscheinlich monoklin, 3) rhombisch wie K_2SO_4, 4) hexagonal wie K_2SO_4 bei 650°, 5) vielleicht regulär.

Li_2SO_4 1) monoklin wie die zweite Modification von Na_2SO_4, 2) rhombisch oder hexagonal wie die dritte Modification von Na_2SO_4, 3) regulär.

$Rb_2Cr_2O_7$ ausser den beiden auf S. 43 angegebenen noch eine zweite trikline Modification.

$K_2Cr_2O_7$ zwei trikline und eine monokline Modification.

$K_2Ca(CrO_4)_2 . 2H_2O$; $K_2Cd(SO_4)_2 . 2H_2O$; $K_2Mn(SO_4)_2 . 2H_2O$;
$K_2Fe(SO_4)_2 . 2H_2O$; $(NH_4)_2Cd(SeO_4)_2 . 2H_2O$; $K_2Mg(CrO_4)_2 . 2H_2O$

sollen sämmtlich je zwei trikline Modificationen aufweisen, welche bei dem erst aufgeführten Salze neben einander bestehen. Bei den übrigen findet die Umwandlung durch Wärme statt.

Unter dem Namen Fouquéit beschreibt Herr Lacroix (Bull. soc. franç. de Minér. 1889, **12**, 327) ein von ihm im Anorthit-Gneiss von Salem, Präsidentschaft Madras, gefundenes monoklines Mineral, dessen Zusammensetzung derjenigen des rhombischen Zoïsits (vergl. S. 46) nahekommt und hält ihn daher für eine heteromorphe Modification dieses letzteren.

Herr O. Lehmann hat wieder „einige Fälle von Allotropie“ (Zeitschr. f. Kryst. 1890, **18**, 5) beschrieben. Sie betreffen folgende organische Verbindungen:

m-Nitro-p-Acettoluid, Azoxyphenol „und verwandte Körper“, Azoxyanisol, Oxychinolin, Tropingoldsalz, Tropidingoldsalz, Dinitrobenzol und Dichlorbenzol.

Genaue Angaben über Symmetrieverhältnisse der Modificationen fehlen; ebenso über die chemische Zusammensetzung, welcher man den Namen nicht überall ansehen kann.

Nach von Zepharovich (Zeitschr. f. Kryst. 1888, **13**, 145) dürfte Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, zwei rhombische Modificationen besitzen.

S. 61: Nach Herrn Le Chatelier (Compt. rend. 1893, **116**, 390) ist die Umwandlungswärme von Aragonit zu Calcit = — 0,3 Cal. und nicht + 2,0 Cal., wie bisher angenommen wurde.

S. 62: In einer bemerkenswerthen Schrift „Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques“, Paris 1888 in 8° (Sonderausgabe aus Ann. des Mines 1888, Mars-Avril) hat Herr H. Le Chatelier die Umwandlungen polymorpher Körper behandelt. Namentlich verdienen zwei Stellen angeführt zu werden. Auf p. 49 heisst es:

„Toute élévation de température produit sur un système chimique en équilibre une transformation dans le sens correspondant à une absorption de chaleur, c'est-à-dire qui amènerait un abaissement de température si elle se produisait seule. Cette loi a été donnée par M. van't Hoff pour les phénomènes chimiques proprement dits, j'ai montré que sa généralité était beaucoup plus grande encore que ne l'avait supposé son auteur. — Tout les phénomènes réversibles de fusion ou de volatilisation qui sont accompagnés d'une absorption de chaleur sont produits par une élévation de température. — Nous avans étendu, M. Mallard et moi, la même loi aux transformations dimorphiques; nous avons montré que dans toutes les circonstances où ces transformations se produisent dans des conditions réversibles, c'est-à-dire donnent lieu à un équilibre, la variété stable aux températures plus élevées est celle qui se produit avec absorption de chaleur. C'est le cas de l'iodure d'argent, de la boracite et du sulfate de potasse. On pourrait citer d'autres transformations antérieurement connues auxquelles la même règle s'applique. C'est ainsi que l'on obtient par une élévation de température le passage du soufre octaédrique au soufre prismatique . . . de l'iodure rouge de mercure à l'iodure jaune, de l'azotate de potasse prismatique à l'azotate rhomboédrique, des trois variétés de l'azotate d'ammoniaque l'une dans l'autre, etc. Toutes les fois que l'élévation de température provoque une transformation dimorphique avec dégagement de chaleur, on peut affirmer qu'elle n'est pas réversible; l'élévation de température agit comme cause déterminante pour ramener un système hors d'équilibre à sa position normale d'équilibre. C'est ce qui arrive dans la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, des oxydes de magnésium, de fer, de chrome, d'aluminium en oxydes cuits, etc. La transformation réversible de ces corps se produit vraisemblablement à une température trop élevée pour que nous puissions l'atteindre; elle doit régénérer les corps primitifs mis en expérience.“

Die zweite Stelle (l. c. p. 56) lautet:

„L'augmentation de la pression de tout un système chimique en équilibre amène une transformation qui tend à faire diminuer la pression. — On sait que la compression abaisse ou élève le point de fusion des corps suivant que la fusion est accompagnée d'une augmentation ou d'une diminution de volume. Nous avons établi, M. Mallard et moi, le même fait pour la transformation dimorphique de l'iodure d'argent. Nous avons

réussi à abaisser son point de transformation jusqu'à la température ordinaire, c'est-à-dire de plus de 100 degrés sous une pression de 3000 atmosphères. Jusque-là on n'avait réussi à le faire pour les points de fusion que de quelques degrés."

S. 68: Schon viel früher als Herr Kreutz versuchte Herr Ladrey (Compt. rend. 1852, **34**, 56 und namentlich Acad. sc. Dijon, 1854 [2], **3**, 57 bis 77) Beziehungen zwischen den krystallographischen Constanten und dem specifischen Gewichte der verschiedenen Modificationen polymorpher Körper zu ermitteln und wählte dafür TiO_2. Davon ausgehend, dass für

Anatas	Axe $c = 1{,}77$	spec. Gewicht $= 3{,}91$
Brookit. . . .	„ $= 1{,}80$	„ „ $= 4{,}14$
Rutil.		„ „ $= 4{,}26$

leitet er für letzteres Mineral die Axe $c = 1{,}813$ ab, eine Grösse, die beinahe mit 1,821 übereinstimmt, welche sich für die Axe c ergiebt, wenn man beim Rutil die Proto- und die Deuteroformen mit einander vertauscht und der Gestalt $\{111\}$ die Bedeutung von $\{102\}$ beilegt. Abgesehen davon, dass bei der neuen Stellung keine primäre Pyramide bekannt ist, gelangt man bei Zugrundelegung der gegenwärtig genauer bestimmten Axenverhältnisse und specifischen Gewichte zu weniger günstigem Ergebniss.

Auch in jüngster Zeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, solchen Abhängigkeiten zwischen den Eigenschaften heteromorpher Modificationen nachzuspüren. — In einer Arbeit über die Dimorphie des kohlensauren Kalks sucht z. B. Herr G. Wulff (Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 600) aus dem specifischen Gewichte der einen Modification dasjenige der anderen unter Zuhülfenahme der Hauptbrechungsexponenten abzuleiten. Die Annahme, von welcher er hierbei ausgeht, dass nämlich in einem comprimirten Medium das Verhältniss der Brechungsexponenten zu der Dichte, $\frac{n}{d}$, dasselbe bleibt, wie vor der Compression, ist aber nach gütiger Mittheilung von Herrn Otto Wiener unzulässig, da erwiesenermaassen es das specifische Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ ist, welches annähernd constant bleibt. Herr Wulff erhält zwar durch Rechnung für das specifische Gewicht des Aragonits und als Verhältnisse desselben zu demjenigen des Kalkspaths die mit den beobachteten gut übereinstimmenden Werthe 2,93 bezw. 1,076; doch stellen sich bei richtiger Rechnung, unter Zugrundelegung der von Herrn Wulff selbst benutzten Ausgangswerthe, ganz andere Zahlen heraus, nämlich 3,36 bezw. 1,234.

In einem Artikel über „Polymorphie und Mimesie", welchem ein phantastischer Zug nicht abzusprechen ist, sucht Herr R. Prendel (Zeitschr. f. Kryst. 1891, **18**, 449) den Nachweis zu führen, „dass bei krystallographischer Gleichheit der Flächen diejenigen Gestalten, . . . deren relative Oberfläche caeteris paribus kleiner ist, als stabilere anzusehen sind gegenüber denjenigen, deren relative Oberfläche grösser erscheint". Unter „relative Oberfläche" versteht der Verfasser das Verhältniss zwischen der Grösse der Oberfläche und dem Volum; unter

...n „Lösungsmittel und
... die ihre Form zu zer-
...gebniss, dass bei poly-
... wächst und führt eine
...bilere und daher in der
...e ist. Nun betrachtet
...er Temperatur entsteht,
...bald umgekehrt: z. B.
...hen. Soll aber grössere
...ren Widerstand gegen
...r lösliche Aragonit für
...um mit der höheren
...r Verfasser zurück auf
...etrie durch Zusammen-
...e Widerstandsfähigkeit
...eichen. Darum sollen
...mmetrie seltener sein;
...etisch. Verfasser citirt
... des Herrn P. Groth
... 1888, S. 22), welcher
...tetragonale Substanzen,
...rend die weniger sym-
...gen sind." Dass dieser
...digkeit des Winkels der
...en anderen zweiaxigen
...omalieen weniger Hand-
...s bei den Zwillings-
...ach innen gekehrt sind
... unbewussten Intelligenz
...sagte, nach „Schlauheit
...nen Ansicht des Herrn
... N. F. 1889, 10, 491),
...g gelangen können und
... versteckt, sei es durch
...cht doch ein gewisser

...stenz eines tetragonalen
... Lehrb. d. allg. Chem.
...gen.
...en Modificationen suchte
...ad. sc. Dijon, 1854 [2]
...ammensetzung TiO_2 —
...mmt hierfür das Prisma
... erhält:

$$\ldots : c/_3 = 1 : 1{,}07 : 0{,}60$$

$$\ldots : c = 1 : 1 \quad : 0{,}64$$

...rift (Rech. s. l. relations
...st. — Thèses de chimie

et de physique. Paris 1852, 61 Seiten in 4°): „Lorsqu'une même substance présente deux ou plusieurs séries cristallines différentes, ces séries sont toujours très-voisines l'une de l'autre; c'est-à-dire que leurs formes fondamentales sont définies par des axes dont les rapports et les angles sont très-peu différents“ (l. c. p. 6).

S. 74: Für K_2SO_4 hexagonal ist unter „Sinn der Doppelbrechung“ das Wort negativ einzusetzen. Es sei hier noch ausdrücklich bemerkt, dass Herr Retgers nicht die durch Wärme entstehende optisch-einaxige (hexagonale) Modification in Abrede stellt, sondern den Beweis führt, dass die von Mitscherlich für hexagonales K_2SO_4 gehaltene Substanz $K_3Na(SO_4)_2$ ist, da aus einer natriumfreien Lösung nur rhombisches K_2SO_4 krystallisirt. (Vergl. S. 42 und Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 207 und N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 277.)

S. 76, Anm.: Es ist hinzuzufügen: A. Hutchinson, Isomorphism in Watt's Dict. of Chem. editet by Morley and Muir; liegt mir als Sonderabdruck vor mit der Paginirung 88 bis 96.

S. 90, Anm., Zeile 5 v. u. nach u. s. w. einschalten: Herr Ladrey (Thèses de chim. et de phys. Paris 1852, 61 S. in 4°) will den Beweis führen, dass „Les séries cristallines de tous les corps, quelle que soit leur composition, sont très-voisines; les unes sont très-régulières, les autres sont des altérations toujours très-faibles de la série régulière“ (l. c. p. 57). Obwohl gar nicht zu begreifen ist, welchen Werth solche naturphilosophische Uniformirungsversuche in Betreff der Eigenschaften der Materie haben können, liessen sich doch auch andere als die Aufgezählten durch derartige Betrachtungen hinreissen ....

S. 99: Unter die Elemente, welche in keine der isomorphen Reihen eingeordnet werden können, ist auch der Wasserstoff zu setzen.

S. 99, Anm. 2: Die isomorphen Körper in Reihen zu gruppiren, hat auch Frankenheim in seinem „System der Krystalle“, Breslau 1842, in 4°, Sonderabdruck aus Nova Acta Acad. Nat. Cur. **19**, Abth. 2 versucht.

S. 100: In der ersten Reihe ist H zu streichen, ebenso die beiden Verbindungen $KHSO_4$ und $AmHSO_4$, da sie mit K_2SO_4 bezw. Am_2SO_4 nicht isomorph, sondern morphotrop sind. Ich bedaure dieses Versehen, welches ein Ergebniss mangelhafter Ueberlegung ist. Vergl. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 34.

Rathsam ist es auch, $LiNO_3$ und $NaNO_3$ von KNO_3, $CsNO_3$ und $RbNO_3$ zu trennen.

Die Anführung des rhombischen Am_2SeO_4 geschah auf die Autorität von Herrn V. von Lang hin. Vergl. S. 43 und die daselbst geltend gemachten Zweifel.

S. 101, Zeilen 3 bis 9, von „H scheint“ bis „$\overset{I}{R}$ ein“ müssen durch folgenden Wortlaut ersetzt werden:

„In denjenigen Fällen, bei denen die Krystallform eine reguläre, und die Molekel gross ist, z. B. bei den Alaunen, scheint der Unterschied zwischen den beiden Gruppen der ersten Reihe sich zum Theil zu verwischen. So tritt z. B. in den Thonerdealaunen $\overset{I}{R}_2Al_2(SO_4)_4\,24H_2O$ an Stelle von $\overset{I}{R}$ ausser K, Rb, Cs, Tl, Am, auch Na ein.“

gab, war ich, abgesehen
Betreff des Wasserstoffs
, dass es sowohl einen
al sie auch von Herrn
85 und 336) aufgeführt

Arfvedson, später
sen's Zeitschr. f. Phys. u.
28, **54**, 347). Letzterer
ch die Krystallform —
und die Löslichkeit des
Herr Rammelsberg
385 bis 389 und Pharm.
-Alaun giebt (Li-Sulfat
noch Doppelsulfate von
existenzfähig sind. Er
he nachwies, „dass das
ichts Anderes als Kali-
er zur Darstellung des
u. s. w. S. 385), wovon
erfluss veranlasste Herr
le zu Aachen) auf meine
den Versuch zu wieder-
aus.

bt Herr Church (Chem.
rend und durch Wasser
wiederholte den Versuch,
schmolzenem Rohre bei
chende Pyramiden, und
rlag, natürlich aber kein
Dass ein Salz mit $24 H_2O$
en Grade unwahrschein-
en oder wasserarmen
so wasserreichen."

, welche Herr Retgers
nd gemacht hat, bin ich
rgruppe als nur entfernt
Ba, Pb näher zu stellen.
ahl der Fälle, bei denen
mus zwischen Ca-Ver-
zten des Mg, Fe u. s. w.
ng ist. In diesem Sinne
bis 157, 159, 162 zu
neten Stellen nicht ver-
Calcits gegenüber dem-
zu betonen. Vergl. auch
teren Verbindungen mit
uppe der ersten Reihe
Ca unter ähnlichen Um-

ständen sich den Elementen der Mg-Untergruppe der zweiten Reihe zu nähern. Darauf scheint u. A. eine Beobachtung des Herrn Wyrouboff (Bull. soc. franç. de Minér. 1891, **14**, 233 ff.) hinzuweisen. Dieser Forscher zeigte, dass einer von ihm untersuchten isomorphen Reihe von der allgemeinen Formel $\overset{I}{R}_2\overset{II}{R}(XO_4)_2 . 2H_2O$, in welcher $\overset{I}{R} = K$, Am, Rb; $\overset{II}{R} =$ Mg, Zn, Cd, Fe, Mn und X = S, Se, Cr, auch ein Calciumsalz $K_2Ca(CrO_4)_2 . 2H_2O$ angehört. Den gleichen Schluss darf man wohl auch ziehen aus den Beobachtungen der Herren Fitz und Sansoni (Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 72), aus welchen hervorgeht, dass Calcium-Blei-, Magnesium-Baryum- und Magnesium-Blei-Propionat, $4Ca(C_3H_5O_2)_2 . 5Pb(C_3H_5O_2)_2 + 12H_2O$, $4Mg(C_3H_5O_2)_2 . 5Ba(C_3H_5O_2)_2 . 12H_2O$ und $4Mg(C_3H_5O_2)_2 . 5Pb(C_3H_5O_2)_2 . 12H_2O$ sämmtlich regulär, und zwar die beiden ersten tetraëdrisch (was wahrscheinlich auch bei letzteren der Fall ist) krystallisiren. Für die gleiche Rolle des Ca und der Elemente der Mg-Untergruppe spricht auch eine Beobachtung des Herrn Th. Behrens (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1891, **10**, 61) über die rhombisch-hemimorphe Reihe der Phosphate und Arsenate von der Zusammensetzung $NH_4\overset{II}{R}XO_4 . 6H_2O$, in welcher bei den Phosphaten $\overset{II}{R} =$ Mg, Mn, Co, Ni, bei den Arsenaten ausserdem noch Zn, Cu und Ca; X = P, As ist. Herr Behrens stellte nicht nur ähnliche Gestalten fest, sondern auch isomorphe Mischungen des Ca-Arsenats mit denen des Magnesiums und Nickels. — Das Beispiel des Calcium-Blei-Propionats, sowie der Umstand, dass das Calciumpropionat auch wasserfreie Doppelsalze von der Zusammensetzung $2Ca(C_3H_5O_2)_2 . \overset{II}{R}(C_3H_5O_2)_2$ bildet, in welchen $\overset{II}{R} =$ Ba, Sr, Pb sind, dürften zugleich als Beweis dafür gelten, dass das Calcium auch mit der Baryum-Gruppe nur bedingt isomorph ist. Für diese Auffassung spricht ferner das Zustandekommen des Doppelsalzes $BaCa(CO_3)_2$ — Barytocalcit, die Zugehörigkeit des Hyalophans, $BaAl_2Si_2O_8$, zum monoklinen und des Anorthits, $CaAl_2Si_2O_8$, zum triklinen System, die abweichenden geometrischen Constanten des Anhydrits, $CaSO_4$, von denjenigen der unter sich durchaus isomorphen Verbindungen $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $PbSO_4$ u. dergl. mehr.

Die bisher unbekannt gebliebene Krystallgestalt des Cadmiums hat Herr Geo. H. Williams in Baltimore (Amer. chem. Journ. 1892, **14**, 273) nunmehr bestimmt und als hexagonal-holoëdrisch erkannt. Er revidirte auch die geometrischen Constanten des Magnesiums und Zinks, und war in der Lage, folgende Reihe aufzustellen:

Zn . . . . . $a:c$ = 1 : 1,3564 (Williams und Burton, 1889)
Be . . . . . „ = 1 : 1,5802 (Brögger, 1884)
Mg . . . . . „ = 1 : 1,6202 (Williams, 1890)
Cd . . . . . „ = 1 : 1,6554 (Williams, 1891).

S. 102, Zeile 12 v. u. lies: 1,3136 statt: 1,3126.

S. 102: Herr Retgers (briefl. Mitth.) macht auf den Umstand aufmerksam, dass der Reihe $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ wahrscheinlich noch das Mangan-, das Chrom- und vielleicht auch das Kobaltsalz, dessen Wassergehalt jedoch nicht angegeben wird, angehören. Vergl. Michaelis (Graham-Otto, 5. Aufl.), Anorg. Chem. 1889, **4**, 513, 1599 und 946.

S. 104 (vierte Reihe): Nach Herrn W. Prinz (Compt. rend. 1893, **116**, 392 ist Chrom entschieden regulär. Er beobachtete die Gestalt {530}.

S. 105: Die Bemerkung über die Gruppen der Spinelle und der Alaune ist insofern nicht vollkommen zutreffend, als sie die Vorstellung erwecken könnte, als ob es Spinelle mit In und Ga gäbe; ferner als sich Li und Ag, wie im Zusatz zu S. 101 ausgeführt worden ist, nicht alaunbildend erweisen; endlich als es auch keine Mangani-Alaune zu geben scheint. In den Lehr- und Handbüchern der Chemie (Michaelis, Graham-Otto, 5. Aufl., 1889, **4**, 42, 518 und 519; Gmelin-Kraut, 1881, **2**, Abth. 2, 504 und 517; Berzelius, 5. Aufl., 2. Ausg. 1856, **3**, 546) wird zwar sowohl $K_2Mn_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ als auch $(NH_4)_2Mn_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ angegeben und Mitscherlich als Darsteller genannt, indessen ohne Anführung der Originalarbeiten. Ebenso führt Herr Topsöe in seiner tabellarischen Zusammenstellung (Tidsskr. Phys. Chem. 1869, **8**, 336) beide Salze mit dem Zusatz: „Mitscherlich, 1836“ auf. In den Abhandlungen Mitscherlich's habe ich nur den NH_4-Alaun erwähnt gefunden (Ann. chim. phys. 1821, **19**, 351; vergl. hier S. 85), während sein Lehrbuch weder in der ersten Auflage (1835 bis 1840), noch in der späteren von 1847 Manganalaune verzeichnet. — Obwohl Herr v. Gerichten (Ann. Chem. Pharm. 1873, **168**, 223; vergl. Gmelin-Kraut, 1881, **2**, Abth. 2, 517) schwefelselensaures Manganoxyd-Kali, welches er zu den Alaunen rechnet, erhalten haben will, ist diese Angabe, wie alle vorerwähnten, recht zweifelhaft, da nirgends Sicheres über Wassergehalt der Krystalle und ihre Zugehörigkeit zum regulären System, d. h. ihre einfache Brechbarkeit, ausgesagt wird. — Herr Br. Franke (Chem. Abhandl., Leipzig 1889, in 8°, S. 33) hat sich vergeblich bemüht, den Kalium-Mangan-Alaun darzustellen und immer nur ein wasserärmeres dichroïtisches braunes Doppelsalz erhalten. Herr Retgers, der die Güte hatte, mich auf die Litteratur aufmerksam zu machen, fügt noch die Mittheilung hinzu, dass Herrn Franke auch der Versuch mit Kaliumselenat und Manganiselenat nur ein dichroïtisches Doppelsalz lieferte, und dass selbst eine partielle Einführung des Mangans in einen stabileren Alaun, z. B. den Kalium-Aluminium-Alaun, und somit die Herstellung von isomorphen Mischkrystallen nicht gelingt.

Derselben brieflichen Mittheilung des Herrn Retgers entnehme ich mit seiner Erlaubniss noch Nachstehendes: „Auch ich kann die Beobachtung des Herrn Franke durchaus bestätigen. Auch ich habe viele Male ohne Erfolg violettes Manganisulfat mit Kaliumsulfat krystallisiren lassen, aber niemals Alaun-Oktaëder, sehr oft dagegen das braune dichroïtische Doppelsalz bekommen. — Ja, ich habe noch sicherere Beweise, dass ein Mangan-Alaun nicht existenzfähig ist, indem ich die Methode von Herrn Behrens anwendete, d. h. versuchte, den Caesiumalaun darzustellen. Caesium hat bekanntlich eine viel stärkere alaunbildende Kraft als Kalium, wozu auch die geringe Löslichkeit des Cs-Alauns mit beitragen mag. Mischt man Cs_2SO_4 mit dem violetten Manganisulfat in saurer Lösung, so entstehen braun gefärbte, doppelbrechende, dichroïtische Krystalle eines wasserärmeren, wahrscheinlich der vorerwähnten K-Verbindung analogen und isomorphen Doppelsalzes; isotrope

„3. Die Form, welcher sich die Krystalle einer Gattung durch Abkühlung asymptotisch nähern und die nur durch Rechnung gefunden werden kann, ist allen Arten gemeinsam und als Urform der Gattung anzusehen.

„4. Die Unterschiede zwischen den Winkeln isomorpher Krystalle stammen blos aus der ungleichförmigen Wirkung der Wärme auf Körper von verschiedener Zusammensetzung. (Ich habe diese Ansicht schon 1829 bekannt gemacht. Später hat Johnston eine ähnliche Hypothese aufgestellt.)

„5. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein allseitig gleicher Druck die Winkel in derselben Richtung verändert, wie die Abkühlung."

S. 166, Zusatz zu Anm. 1: Einen weiteren an die Vitriole mit abweichendem Wassergehalt erinnernden Fall lehrte Herr Th. Behrens kennen. Die Doppelsulfocyanide des Quecksilbers: $HgZn(CNS)_4$ und das entsprechende Kobaltsalz, ferner $Hg_2Cd(CNS)_6$ und endlich $HgCu(CNS)_4 . H_2O$ sind sämmtlich fähig, isomorphe Mischungen einzugehen, deren Formel $Hg\overset{\text{II}}{R}(CNS)_4$ ist (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1891, **10**, 57).

S. 167, 188, 215, 275 und **296**: Gegen meine Auffassung des Albits und des Anorthits als im Verhältniss der Morphotropie zu einander stehend und ihrer Mischungen, der Plagioklase, als morphotrope Mischungen, ferner gegen meine Ansicht, dass die Plagioklas-Mischungen eine Neigung sich einfachen Verhältnisszahlen zu nähern aufweisen, hat Herr Retgers in einem an mich gerichteten Schreiben seine Bedenken geäussert und Gegenansichten geltend gemacht. Ich muss indessen leider von einer Wiedergabe des Inhaltes jenes Briefes absehen, und zwar aus folgenden Gründen: zunächst weil ich meine von den üblichen abweichenden Ansichten nicht ohne genaue Kenntnissnahme derjenigen des Herrn Retgers niederschrieb, dann weil die Wiedergabe dieser letzteren mich naturgemäss zu einer Gegenäusserung veranlassen würde, für welche ich diesen Ort aber nicht als geeignet ansehe, und endlich weil ich die Hoffnung hege, dass Herr Retgers meiner Bitte nachkommen und seine Anschauungen in einer Abhandlung bekannt geben wird. Auf diese Weise wird Jedem, der Interesse an der Frage hat, Gelegenheit geboten, an der Discussion theilzunehmen.

S. 169, Anm. 2 einfügen: N. Jahrb. f. Miner. 1885, **1**, 96; „Die optischen Anomalieen der Krystalle" (Preisschr. gekr. u. herausgeg. v. d. Fürstl. Jablonowski'schen Ges. Nr. 29, auch Nr. 11 d. math.-naturw. Sect.), Leipzig, Hirzel, 1891, in 8°, S. 204 bis 313. Vergl. auch A. Karnojitzky (Ztschr. f. Kryst. 1891, **19**, 570 bis 592), wo eine Erklärung der optischen Anomalieen unter Berücksichtigung des Polymorphismus und der isodimorphen Mischungen angestrebt wird.

S. 169: Eine andere längst bekannte Reihe isomorpher Mischungen bietet der Apatit, in welchem schon G. Rose (Pogg. 1827, **9**, 212, vergl. auch hier S. 89) die Vertretung von Fl durch Cl nachwies. Die beiden sich mischenden Verbindungen sind $Ca_5P_3O_{12}Cl$ und $Ca_5P_3O_{12}Fl$, von denen übrigens die erstere in reinem Zustande in der Natur nicht an-

116) synthetisch dar-
ow (Mater. z. Miner.
miner. Ges. St. Petersb.
er geometrischen Con-
Aenderung des speci-
nin. Der erstgenannte
r gleichen chemischen
sches specifisches Ge-
teren Untersuchungen,
und Nikolájew (in
t. Petersburg 1884, **2**,
389), sowie des Herrn
n, zeigten indessen den
dass mit Zunahme des
Abnahme des Chlor-
wichtes verbunden ist.
er genannten Autoren
n zugewiesenen Stelle
ion der Winkelwerthe
an dem meist äusserst

in Bezug auf Propor-
24, 477) und Baer-
ungen über die beein-
e (nicht Alstonite, wie
S. 84 irrthümlich be-
k's Miner. Mitth. 1876,
rytocölestin u. s. w. Die
, **6**, 70), welche Misch-
$)_3$ erhielten, fanden
hungsexponenten eine

n: Unter den Misch-
Strotiums und Bleies,
. $4 H_2O$ optisch positiv
ys. 1851 [3], **33**, 427)
ten. Auch erklärte er
ler optischen Axen bei
mischungen, ja sagte,
Silliman jr. (Amer.
dass es Glimmer geben
ht der kurzen, sondern
zur Symmetrieebene)
er optischen Axen bei
. Ann. 1821, **69**, 169)
gen. Und auch gegen-
nicht eine Verbindung
morphe Mischung vor-
Seiten vertreten. Für

die Glimmer zeigte Herr Tschermak (Wien. Akad. Sitzb. 1877, **76**, Abth. 1, 143 und Ztschr. f. Kryst. 1878, **2**, 49) die Abhängigkeit der Grösse des Winkels der optischen Axen von dem Eisengehalt. Als Glimmer erster Art werden bekanntlich diejenigen bezeichnet, bei denen die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene gelegen ist, während Glimmer zweiter Art solche heissen, deren Ebene der optischen Axen mit der Symmetrieebene zusammenfällt. Drückt man mit $f+$ bezw. $f-$ die Zunahme bezw. Abnahme des positiven Winkels der optischen Axen mit zunehmendem Eisengehalt aus, so ergiebt sich:

Glimmer erster Art			Glimmer zweiter Art		
Anomit . . .	$\varrho > v$	$f+$	Meroxen . . .	$\varrho < v$	$f-$
Muscovit . .	$\varrho > v$	$f+$	Phlogopit . .	$\varrho < v$	$f-$

Principiell könnte also ein Glimmer zweiter Art durch weitere Aufnahme von Eisen für je eine Farbe nach und nach optisch einaxig werden, dann wiederum zweiaxig, unter Auseinandertreten der Axen in einer zur Symmetrieebene senkrechten Ebene, also in einen Glimmer erster Art übergehen, womit auch die Umkehrung der Dispersion übereinstimmen würde. Es würden auf diese Weise Glimmer beider Arten eine gemeinsame Reihe bilden. — In Betreff ähnlicher Verhältnisse bei Pyroxenen und Abhängigkeit der Grösse des Auslöschungswinkels von dem Eisengehalte möge verwiesen werden auf die Arbeiten der Herren Tschermak (Min. Mitth. 1871, S. 17), Wiik (Ztschr. f. Kryst. 1883, **7**, 78; 1884, **8**, 208), Dölter (N. Jahrb. f. Miner. 1885, 1, 43), Wülfing (Beitr. z. Kenntn. d. Pyroxenfamilie, Heidelberg 1891) u. a. m.

S. 183, Z. 3 v. u.: Vor Herrn Tschermak befasste sich Herr H. Schiff (vergl. Zusatz zu S. 124) mit dem Molekularvolum isomorpher Mischungen, welche er aber durchweg auf constante Mengenverhältnisse zurückführte.

S. 185: Dem Wunsche des Herrn Retgers entsprechend und mich seinen Ausführungen anschliessend, gebe ich hier den Wortlaut einer brieflichen Mittheilung, die er an mich richtete, wieder.

„Dass ich die Proportionalität in specifischem Volum und Gewichtsprocenten ausgedrückt habe, anstatt in specifischem Gewicht und Volumprocenten, thut mir jetzt noch leid. Ich verwendete den Begriff spec. Vol. $= \frac{1}{\text{spec. Gew.}}$ in meiner Dissertation, weil die Contraction der chemischen Verbindungen sich hierdurch einfacher und anschaulicher darstellen liess, als durch das spec. Gewicht, welches eine complicirtere Formel giebt. Für isomorphe Mischungen, bei denen keine Contraction stattfindet, verschwindet jedoch dieser Vortheil vollkommen. Der Ausdruck der Proportionalität in spec. Gewichten und Volumprocenten ist deshalb geeigneter, weil „spec. Gewicht" ein viel geläufigerer Begriff ist, als „spec. Volum", zumal letzterer oft im Sinne von „Molekularvolum" benutzt wird. Ferner finde ich es angezeigt und theoretisch viel richtiger, alle physikalischen Eigenschaften (auch die optischen) auf Volumprocente zu beziehen. Gewichtsprocente sind an sich ausgeschlossen, weil sie complicirte Formeln geben; Molekularprocente geben zwar annähernd die Wahrheit, nicht aber die theoretische Richtigkeit, z. B. eine sehr schwach

gebogene Curve statt einer Geraden. Bei isomorphen Mischungen denkt man sich auch nicht zwei Molekel neben einander, sondern zwei kleine Volume — und diese beiden Begriffe sind nicht identisch. Nur durch die Gegenüberstellung der betreffenden physikalischen Eigenschaft und der chemischen Zusammensetzung in Volumprocenten gelangt man zu einem einfachen und mathematisch richtigen Ausdruck. Leider ist es durchweg üblich, sich der Molekularprocente zu bedienen. Da die isomorphen Körper sehr wenig abweichende Molekularvolume besitzen, fällt der Fehler, der oft noch innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze liegt, nicht so sehr ins Auge. Theoretisch ist es jedoch vollkommen unrichtig, ebenso bei den Brechungsindices u. s. w. wie beim spec. Gewicht. Ich habe mich in meiner französisch geschriebenen Arbeit (Ann. École polyt. de Delft, 1890, **5**, 189, Anm. 1) hierüber ausgelassen."

S. 187: In einer brieflichen Mittheilung bemerkt Herr Retgers: „Was die Lücke bei den Hydrophosphaten betrifft, so sind die Grenzzahlen 20 und 80 nur als vorläufige rohe Schätzungen zu betrachten, welche ich deshalb angenommen habe, weil die guten Mischkrystalle nur in den vier äusseren Mischungen der Lösungen vorkommen (vergl. Ztschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 554). Da jedoch, wie bekannt, die Mischkrystalle in ihrer Zusammensetzung oft von derjenigen der Lösung bedeutend abweichen, so ist die Lücke wahrscheinlich anders, vermuthlich grösser als die angegebene. — Der Nachweis der grossen Lücke in der $KClO_4$—$TlClO_3$-Reihe rührt ganz von Herrn Roozeboom her."

S. 190: Herr Retgers, der seine Versuche über die Beurtheilung des Isomorphismus mittelst farbiger Mischkrystalle fortgesetzt hat (Ztschr. f. phys. Chem. 1892, **10**, 529), gelang es, den überraschenden Nachweis zu führen, dass auch die Ferrate zu der grossen Gruppe der Sulfate, Selenate u. s. w. gehören. Das Kaliumferrat, K_2FeO_4, lieferte mit K_2SO_4, K_2SeO_4, K_2CrO_4, K_2MoO_4 und K_2WO_4, mit den beiden letzteren unter Anwendung erforderlicher Vorsichtsmaassregeln, roth, braunroth und braun gefärbte Mischkrystalle. Auch hier zeigte sich K_2TeO_4 zur Bildung von Mischkrystallen nicht geneigt, krystallisirte vielmehr neben K_2FeO_4 farblos aus. Hingegen lieferten $K_2OsO_4 . 2H_2O$ und $K_2TeO_4 . 2H_2O$ farbige Mischkrystalle, wodurch die Zugehörigkeit des Tellurs zur Platingruppe eine neue Stütze erhielt. Kaliumruthenat lieferte weder mit der Sulfat- noch mit der Osmiat-Reihe Mischkrystalle, so dass das Ruthenium wie das Uran isolirt stehen dürfte. Ohne Ergebniss blieben auch die Versuche mit kupfersaurem, thalliumsaurem und wismuthsaurem Kalium, so dass auf diesem Wege ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

Herrn Wyrouboff (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 77) ist der überzeugende Beweis zu verdanken, dass das von Herrn de Marignac (Mém. soc. phys. hist. nat. Genève 1855, **14**. 1ère part., p. 271) beschriebene Ammoniummolybdat, $(NH_4)_2MoO_4$, dazu dienen kann, das Chromat und Selenat in eine gemeinsame Gruppe unterzubringen. Durch Zurückführung der Gestalten der beiden letztgenannten Salze auf die von dem Genfer Forscher für das Molybdat gewählte Stellung ergiebt sich:

$(NH_4)_2MoO_4$ . . .	$a:b:c$	$= 1{,}757 : 1 : 1{,}206$	$\beta = 99^0\ 53'$
$(NH_4)_2SeO_4$ . . .	„	$= 1{,}7580 : 1 : 1{,}2060$	$\beta = 102^0\ 45'$
$(NH_4)_2CrO_4$ . . .	„	$= 1{,}8152 : 1 : 1{,}2224$	$\beta = 102^0\ 19'$

Im Anschluss daran zeigte Herr **Wyrouboff**, dass die rhombischen Glieder der Reihe, wenn man das übliche Axenverhältniss auf die Axe $a = 1$ bezieht, grosse Aehnlichkeiten mit den drei monoklinen Ammoniumsalzen aufweisen, indem ihre Axen b mit den Axen a der letzteren äusserst nahe übereinstimmen, während die Axen c um 0,07 bis 0,12 abweichen. Von dem hier vertretenen Standpunkte aus würden die beiden Gruppen als einander morphotrop aufzufassen sein.

S. 193: Kopf; muss heissen: Physikalische Eigenschaften isomorpher Mischungen.

S. 196: Gern entspreche ich einem Wunsche des Herrn Retgers, indem ich Nachstehendes aus einem seiner Schreiben wiedergebe:

„Wollen Sie in den „Nachträgen“ betonen, dass die beiden Geraden des $(Mg,Fe)SO_4 . 7 H_2O$ nicht parallel sind, wie es den Anschein hat. Diese Bitte spreche ich deswegen aus, weil in einem Referat über meine Arbeit in der Zeitschr. f. Kryst. 1891, **19**, 627 leider von „zwei Geraden, die einander parallel laufen“ die Rede ist. In meiner ursprünglichen Zeichnung (Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 547) hat es freilich den Anschein, als ob die beiden Geraden parallel wären. Ich hätte besser gethan, ihre Neigung zu einander etwas zu übertreiben. Zu einer Parallelität ist durchaus keine Ursache vorhanden, weil beide Mischungsreihen von einander unabhängig sind. Sie sollen sich jedoch nicht, wie ich es früher (Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 614) irrthümlicher Weise darstellte, kreuzen. Dies ist praktisch wohl nicht möglich und theoretisch unwahrscheinlich.“

S. 198: Im zweiten Absatz dss Textes sind die Worte „in der Regel“ durch „immer“ zu ersetzen. Vergl. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 234.

S. 199: Herr Retgers bemerkt in einer briefl. Mitth.:

„Es ist mir nachträglich der Gedanke gekommen, dass es vielleicht empfehlenswerth wäre, falls ein Doppelsalz in der Mischungsreihe vorkommt, dies auch im Labilitäts-Schema zum Ausdruck zu bringen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{rhomb.}\\ 0{,}59:1:0{,}70\end{matrix}\right\}\ 0{,}3\ \text{Proc.}\ AgNO_3 - \underset{(62{,}7\ \text{Proc.}\ AgNO_3)}{KAgN_2O_6} - KNO_3\ 0{,}5\ \text{Proc.}\ \left\{\begin{matrix}\text{rhomb.}\\ 0{,}94:1:1{,}37\end{matrix}\right.$$

Das Schema hat den Zweck, möglichst knapp ein Bild des Mischungsverhältnisses zu geben: man muss z. B. daraus sofort ersehen, dass die Mischung KNO_3, $AgNO_3$ ganz anderer Art ist, als die rein isodimorphe Mischung $NaNO_3$, $AgNO_3$. — Ebenso sehen sich die beiden Schemen auf S. 201 viel zu ähnlich, während sie doch im Grunde ganz verschieden sind. Sie würden sich besser durch folgende ersetzen lassen:

$$(\text{mon.})\ 0{,}5\ \text{Proc.}\ AgClO_3 - \underset{(61\ \text{Proc.}\ AgClO_3)}{KAgCl_2O_6} - KClO_3\ 0{,}5\ \text{Proc.}\ (\text{tetr.})$$

$$(\text{mon.})\ 0{,}5\ \text{Proc.}\ NaClO_3 \text{————————} KClO_3\ 0{,}5\ \text{Proc.}\ (\text{reg.})$$

Schliesslich könnte man das Schema auch auf isomorphe Mischungen, bei denen eine Lücke vorkommt, anwenden:

$$20\ \text{Proc.}\ H_2KPO_4 - H_2NH_4PO_4\ 20\ \text{Proc.}$$
$$36{,}6\ \text{Proc.}\ KClO_3 - TlClO_3\ \ 2{,}1\ \text{Proc.}$$

Das Schema hört dann natürlich auf, ein „Labilitäts-Schema“ zu sein und wird, was es auch eigentlich sein soll, ein Mischungsschema.“

...ke ich folgende Be-
... $KClO_3$ mit 22,1 Proc.
...h vor. Ich vermochte
...en $KClO_3$-Blättchen,
... Würfeln des letzteren
...esem besitzen mussten,
...puren von K nachzu-
...O_3 statt, welche aus
...llen neben einander
...Nachweis dieser Spuren
...scheidender, als die
...jedenfalls Mutterlauge
... Herr Retgers auf
..., 8, 57, wo der deut-
... geringe Mischbarkeit
...ppelsalzbildung betont

... Angaben der Herren
... Th. Behrens (Rec.
...phismus von Ag_2CrO_4
... entschieden das Zu-
...e der zweite es bejaht.
... lässt übrigens, wenn
...dimorphie vermuthen,

...es Herrn Muthmann
...$H_4)_2CrO_4$, zum mono-
...l. soc. franç. de Minér.
... rhombischen Sulfat,
...igte er, dass auf einen
...tirter Lage absetzen,
...ssen berechtigt; dann
... und zwar von zwei
...72 Proc. Sulfat (nicht
...em. 1892, 10, 542 aus
...er 86,1 Proc. Chromat

...3,90 Proc. (mon.).
... de là que les deux
...linorhombique est ex-
...rhombique assez stable
...zeichnet zu werden als
...ngen, verglichen mit
...ldigte.

...ngen bei organisc...
...und vom Calcium
...d Sansoni (Ze...

$2\,Ca(C_3H_5O_2)_2 . Ba(C_3H_5O_2)_2$ regulär

$2\,Ca(C_3H_5O_2)_2 . Pb(C_3H_5O_2)_2$ tetragonal $a:c = 1:0,9787$.

Die Mischungen gehören theils der einen, theils der anderen Symmetrie an und das Labilitätsschema wäre:

(tetr.) 11,3 Proc. CaBa-Salz—CaPb-Salz 85,5 Proc. (regul.).

S. 208, Anm. 1 lies: Handl. statt: Handb.

S. 211: Herr Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **9**, 385) hat die Angaben des Herrn Lehmann über Mischbarkeit von Salmiak mit Metallchloriden verschiedenartiger Zusammensetzung einer Prüfung unterzogen und bestätigt gefunden. Die stark doppelbrechenden Würfel lassen vorläufig lediglich die eine Erklärung zu, dass der isotrope Salmiak die fremden doppelbrechenden Chloride als Einlagerungen aufnimmt, da die Stärke der Doppelbrechung zu bedeutend ist, um auf Spannungen zurückgeführt werden zu können. — Herr Roozeboom (Zeitschr. für phys. Chem. 1892, **10**, 145 ff.) zeigte, dass das in den Salmiak eintretende Eisenchlorid höchst wahrscheinlich das monokline Hydrat $Fe_2Cl_6 . 7\,H_2O$ ist, wiewohl die Wasserbestimmung fast genau auf ein unbekanntes $Fe_2Cl_6 . 8\,H_2O$ führt. Er beobachtete ein nachträgliches Trüb- und Isotropwerden der „Eisensalmiak"-Krystalle, hat aber zur Erklärung dieser Erscheinung die wenig glückliche Annahme gemacht, dass das Eisenchlorid sich nach und nach in eine unbekannte reguläre labile Modification umwandeln mag. Grössere Wahrscheinlichkeit darf Herrn Retgers' Erklärungsversuch (Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **10**, 550 ff.) beanspruchen, nach welchem das Isotropwerden auf Doppelsalzbildung beruht. Das hierfür in Anspruch genommene Doppelsalz $(NH_4Cl)_2 . Fe_2Cl_6 . 2\,H_2O$ ist freilich rhombisch (?) und ausgesprochen doppelbrechend; Herr Retgers ist indessen der Meinung, dass diese Doppelbrechung in Folge der die Trübung der Würfel bedingenden, regellosen Aggregation der neugebildeten Kryställchen nicht zur Geltung gelangt. — Herrn Schroeder van der Kolk (Zeitschr. f. phys. Chem. 1893, **11**, 166) gelang die Darstellung eines regulär krystallisirenden Fe_2Cl_6-Hydrats, vielleicht des von Herrn Roozeboom angegebenen mit $8\,H_2O$. Eine „isomorphe" Mischung einer solchen Verbindung mit NH_4Cl bleibt aber immerhin ausgeschlossen. — Die ganze Frage ist übrigens zu ungenügend aufgeklärt, um hier näher behandelt zu werden. Nur eines darf mit Bestimmtheit behauptet werden, dass nämlich in den Mischungen des Salmiaks mit den abweichend zusammengesetzten Chloriden, sowie in den übrigen von Herrn Lehmann beobachteten ähnlichen Fällen Erscheinungen vorliegen, welche mit dem Isomorphismus und isomorphen Mischungen nichts gemein haben und daher mit Herrn Retgers zweckmässig als „Mischungsanomalieen" bezeichnet werden dürfen.

S. 215, Anm. 3 hinzufügen: und Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 266.

S. 217: Gegen die von mir aufgeworfene Frage, ob der nahezu gleiche Grad der Löslichkeit nicht als eine für den Isomorphismus wesentliche Eigenschaft angesehen werden dürfte, macht Herr Retgers Gegengründe geltend, deren Berechtigung ich voll anerkenne; zugleich gestehe ich zu, die betreffende Aeusserung unüberlegt gethan zu haben. Herr

gulär; das erste ist fast
h. Aus wässeriger Lö-
en, die beiden Verbin-
ja andere Flüssigkeiten
n der Löslichkeit nicht
aus dem Schmelzfluss,
re mit einer ähnlichen
könnten vielleicht in
fern. — AgCl ist in
wässeriger Lösung wäre
r aus einer ammoniaka-
omorphen, sondern von
Fl tetragonal ist; das
ähr gleiche Löslichkeit
als eine Bedingung für
ur auf eine bestimmte
Fall darstellt, während
aft ist. Verschiedene
ifferenzen für zwei iso-
Ca und Sr, welche als
-Alkohol nur $Ca(NO_3)_2$
Körpern mit recht ver-
das Beispiel von den in
gCl oder auch dasjenige
O_4 und des leicht lös-

tgers hat neuerdings
besonderem Nachdruck
hoben und ausgeführt,
f diese Aehnlichkeiten,
Anfangssubstanz in Folge
wandlungen das Haupt-
Körper von verwandter
eichnet werden, selbst
des regulären Systems
iner Gestaltänderung
risch null ist. — Herr
wie er selbst zugiebt,
h. die Aenderung der
durch Vergleiche der
da möglich sind, wo
tung des „Hemiisomor-
Aufdeckung dieser Be-
r. f. phys. Chem. 1889,
Forscher sich gegen die
der Morphotropie sei,
ung durch Substitution
or sich gehe u
e Erscheinung

der Isomorphismus. Er hat dabei die sowohl physikalisch als auch geometrisch unmerklichen Uebergänge in den Mischkrystallen zweier isomorphen Körper im Auge gehabt. — Es ist jedoch nicht zu vergessen, dass eine Substitution oder eine sonstige Einwirkung durch zwei nahe verwandte Radicale an einer und derselben Anfangsubstanz ähnliche morphologische Aenderungen hervorrufen können und in den meisten Fällen auch thatsächlich bewirken. Der Anfangsubstanz gegenüber sind beide Derivate morphotrop und zwar in durchaus ähnlicher Weise — isomorphotrop; unter sich sind sie aber isomorph. — Der Sprung besteht auch zwischen zwei isomorphen Körpern, sofern man sie als chemische Individuen betrachtet und von ihren Bindegliedern, den Mischungen, die ja nur durch ihre gegenseitige Einwirkung entstehen können, absieht. An und für sich verglichen, sind auch sie einander morphotrop. — Kalium- und Ammoniumsalze derselben Säure, Chloride, Bromide und Jodide desselben Radicals sind stets einander morphotrop, mögen sie dabei isomorph oder isodimorph sein oder auch einander ferner stehen. Dass der Isomorphismus eine durch typische Eigenschaften vollkommen scharf charakterisirte Erscheinung ist, ändert dabei nichts an der soeben zum Ausdruck gebrachten Auffassung. — Morphotrop sind alle Körper, die chemisch verwandt sind, die einen gemeinsamen „Kern“ besitzen; isomorph hingegen nur solche, die durchaus analoge Zusammensetzung und gleiche Constitution besitzen. Dass die letzteren in die erstere Kategorie mit inbegriffen sein müssen, liegt auf der Hand.

S. 265: Neue Belege für eine nicht immer isomorphotrope Wirkung von K, Rb und Cs wie auch von Cl, Br und J liefern die krystallographischen Untersuchungen des Herrn S. L. Penfield an den von Herren H. L. Wells und H. L. Wheeler dargestellten Tri- und Pentahaloïden der Alkalimetalle. Die Reihe der Trihaloïde (Amer. Journ. sci. 1892 [3], **43**, 17 und 475 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **1**, 85 und 442) ist folgende:

CsJ_3	rhombisch	$a:b:c$	$= 0,6824:1:1,1051$	
RbJ_3	„	„	$= 0,6858:1:1,1234$	
KJ_3	monoklin	„	$= 0,7065:1:\ ?$	$\beta = 93^0\ 12,5'$
$CsBrJ_2$	rhombisch	„	$= 0,6916:1:1,1419$	
$CsBr_2J$	„	„	$= 0,7203:1:1,1667$	
$RbBr_2J$	„	„	$= 0,7130:1:1,1640$	
KBr_2J	„	„	$= 0,7158:1:1,1691$	
$CsClBrJ$ . . .	„	„	$= 0,7230:1:1,1760$	
$RbClBrJ$ . . .	„	„	$= 0,7271:1:1,1745$	
$CsCl_2J$	„	„	$= 0,7373:1:1,1920$	
$RbCl_2J$	„	„	$= 0,7341:1:1,1963$	
KCl_2J	monoklin	„	$= 0,7335:1:1,2204$	$\beta = 96^0\ 40'$
$CsBr_3$	rhombisch	„	$= 0,6873:1:1,0581$	
$RbBr_3$	„	„	$= 0,6952:1:1,1139$	
$CsClBr_2$ . . .	„	„	$= 0,699\ :1:\ ?$	
$RbClBr_2$ . . .	„	„	$= 0,70\ \ :1:1,1269$	
$CsCl_2Br$	„	„	$= 0,7186:1:1,1237$	
$RbCl_2Br$ . . .	„	„	$= 0,7146:1:1,1430$	

Die Verbindungen weisen mehr oder weniger habituelle Unterschiede auf; ausserdem sind zwei der Kaliumverbindungen, abweichend von den übrigen, monoklin. Herr Penfield betont auch die nicht intermediäre Stellung in geometrischer Beziehung der Zwischenglieder gegenüber den-

jenigen, welche nur ein Haloïd enthalten; ferner, dass sich eine Continuität in den geometrischen Constanten ebenso wenig wie im Molekularvolum ergiebt. Berücksichtigt man, dass die Zwischenglieder Verbindungen nach festen Verhältnissen und keine Mischungen sind, so wird ihr Verhalten nicht abnorm erscheinen.

Von den Pentahaloïden sind nur drei untersucht (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 255).

		$a:b:c$	
$CsCl_4J$ . .	monoklin	0,9423 : 1 : 0,4277	$\beta = 93^0 40'$
KCl_4J . . .	„	0,9268 : 1 : 0,4473	$\beta = 95^0 42'$
CsJ_5 . . .	triklin	0,9890 : 1 : 0,4277	$\alpha = 83^0 4'$, $\beta = 90^0 4{,}5'$, $\gamma = 89^0 38{,}5'$

In dieser Reihe ist nicht das Verhalten des Metalles verschieden, sondern die Einwirkung des Jods merklich, welche in der ersten Reihe nur undeutlich zum Vorschein kommt.

Während die Doppelhaloïdverbindungen des Silbers und der Alkalimetalle: $2CsCl.AgCl$, $2RbJ.AgJ$ und $2KJ.AgJ$ alle rhombisch und durchaus isomorph sind (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 301), ergiebt sich bei den Chlor- und Bromauraten des Rubidiums und Caesiums (ibid. 1892, **2**, 304) ein merklich verschiedenes Verhalten der beiden Alkalimetalle:

		$a:b:c$	
$CsAuCl_4$	monoklin	= 1,1255 : 1 : 0,7228	$\beta = 108^0 24'$
$CsAuBr_4$	„	= 1,1359 : 1 : 0,7411	$\beta = 109^0 35{,}5'$
$RbAuCl_4$ . . .	„	= 1,1954 : 1 : 0,7385	$\beta = 104^0 28'$
$RbAuBr_4$ . . .	„	= 1,1951 : 1 : 0,7256	$\beta = 103^0 6{,}5'$

Auch in der folgenden Reihe der Caesium-Mercuri-Haloïde (Wells und Penfield, Amer. Journ. sci. 1892 [3], **44**, 311 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 402 und 420) ist das abweichende krystallographische Verhalten der jodhaltigen Glieder durchweg zu beobachten:

		$a:b:c$	
Cs_3HgCl_5 . . .	rhomb. (monokl.-hemiëdr.)	0,7976 : 1 : 0,6605	
$Cs_3HgCl_3Br_2$ . .	„ „ „	0,7882 : 1 : 0,6527	
Cs_3HgBr_5 . . .	„ „ „	0,7966 : 1 : 0,6656	
Cs_3HgJ_5	„ (sphen.-hemiëdr.)	0,5362 : 1 : 0,9798	
$Cs_3HgBr_3J_2$ . .	„ „ „	?	
Cs_2HgBr_4 . . .	rhombisch	0,5706 : 1 : 1,4715	
$Cs_2HgCl_2Br_2$ . .	„	0,567 : 1 : ?	
Cs_2HgJ_4	monoklin	1,3155 : 1 : 0,9260	$\beta = 110^0 4'$
$Cs_2HgBr_2J_2$ . .	„	?	
$CsHgCl_3$	dimorph: regulär u. rhomb.	0,5774 : 1 : 0,4088	
$CsHgClBr_2$ . .	„ „ „ „	0,5774 : 1 : 0,4088	
$CsHgBr_3$ . . .	„ „ „ monokl.	1,0124 : 1 : 0,7072	$\beta = 92^0 53'$
$CsHgBrJ_2$ . . .	„	0,978 : 1 : 0,743	$\beta = 92^0 56{,}5'$

$CsHgCl_3$ und $CsHgClBr_2$ zeigen übrigens ausser der regulären und rhombischen Form auch noch eine, welche zwar auf das rhombische Axenverhältniss bezogen werden kann, jedoch einen durchaus triklinen Habitus besitzt. Auch bekommen viele der beobachteten Formen, wenn rhombisch aufgefasst, recht complicirte Indices. Liegt vielleicht Trimorphie vor?

		$a:b:c$	
$CsHg_2Cl_5$	monoklin	1,6099 : 1 : 1,3289	$\beta = 101^0 6'$
$CsHg_2ClBr_4$	rhombisch	0,586 : 1 : ?	
$CsHg_2Br_5$	„	0,590 : 1 : 1,15	

		$a:b:c$	
$CsHg_5Cl_{11}$	monoklin	0,7233 : 1 : 0,4675	$\beta =$ 94° 8′
$CsHg_5ClBr_{10}$	„	0,7111 : 1 : 0,4561	$\beta =$ 94° 31′

Die Herren Ira Remsen und G. M. Richardson (Amer. chem. Journ. 1892, **14**, 100) nehmen Alkali-Zinnhaloïde zum Ausgangspunkt für Betrachtungen über die sich im Axenverhältniss äussernden Einflüsse von K gegenüber Am und von Cl gegenüber Br. Die Reihe ist folgende:

$K_2SnCl_4 . 2H_2O$	rhombisch $a:b:c$	= 0,6852 : 1 : 0,7586
$Am_2SnCl_4 . 2H_2O$	„ „	= 0,6789 : 1 : 0,7522
$Am_2SnBr_4 . 2H_2O$	„ „	= 0,6781 : 1 : 0,7492
$K_2SnBr_4 . 2H_2O$	„ „	= 0,6828 : 1 : 0,7467

Aus den Werthen:

	KCl—KBr	AmCl—AmBr	KCl—AmCl	KBr—AmBr
Axe a	0,0024	0,0008	0,0063	0,0047
Axe c	0,0119	0,0030	0,0064	— 0,0025

ergiebt sich, dass sowohl bei den K-Salzen, als auch bei den Am-Salzen die Differenz der a-Axen geringer als der c-Axen ist und dass sie bei den K-Salzen mehr beträgt. Während die Chloride in beiden Axen eine gleiche Differenz zeigen, ist sie bei den Bromiden für die a-Axe erheblich grösser als für die c-Axe, zumal diese letzte Differenz im Gegensatz zu allen übrigen eine negative ist.

S. 267: Zu den Fluoxymolybdaten sind noch zwei Fluoxypermolybdate, welche Herr Bucca (bei Piccini, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, 1, 56 bis 59) untersuchte, hinzuzufügen. Es sind dies die einfach gewässerte Kalium- und die entsprechende Rubidiumverbindung. Die Aehnlichkeit mit den von Herrn E. Scacchi beschriebenen Verbindungen tritt bei der von Herrn Bucca gewählten Stellung der Krystalle kaum hervor, wenn auch die Winkelwerthe fast vollkommen mit denen jener Reihe übereinstimmen. Auch der Habitus der Krystalle ist durchaus ähnlich. Giebt man den Gestalten, welche Herr Bucca als $\{100\}$, $\{001\}$ und $\{00\bar{1}\}$ bezeichnet, die Bedeutung von $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$ und $\{101\}$, so ergiebt sich folgende Reihe:

$Rb_2MoO_3Fl_4 . H_2O$ . . .	monoklin $a:b:c$	= 1,0525 : 1 : 1,0135	$\beta =$ 101° 59′
$K_2MoO_3Fl_4 . H_2O$ . . .	„ „	= 1,0908 : 1 : 1,0705	$\beta =$ 102° 15′
$K_2MoO_2Fl_4 . H_2O$ . . .	„ „	= 1,0006 : 1 : 0,9994	$\beta =$ 103° 29′
$K_2MoOFl_5 . H_2O$	„ „	= 0,9998 : 1 : 1,0320	$\beta =$ 99° 3,5

Es liegen ferner Beobachtungen des Herrn E. Petersen über Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga (Journ. f. pr. Chem. 1889 [2], **40**, 44 und 193) und von den Herren A. Piccini und G. Giorgis über Fluoxy-, Fluoxhypo- und Fluovanadate (Gazz. chim. ital. 1892, 1, 55) vor. Nach der erstgenannten Arbeit sollen die Verbindungen $(NH_4)_3RFl_6$ mit R = V, Cr, Ti, Fe (vielleicht auch Al), von denen das Fe-Salz bereits von Herrn de Marignac (Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 306) als in regulären Oktaëdern krystallisirend beschrieben worden ist, sämmtlich regulär sein. Mit ihnen morphotrop sind die doppelbrechenden oktaëderähnlichen Krystalle von $(NH_4)_3VOFl_5$ und $(NH_4)_3VO_2Fl_4$ (vergl. auch Piccini und Giorgis, l. c. p. 64 und 83),

was an die Reihe $(NH_4)_3ZrFl_7$ erinnert. Eine weitere Analogie zwischen V und Cr ergiebt sich aus den monoklinen Salzen

$$CoVFl_5 . 7\,H_2O \quad \text{und} \quad CoCrFl_5 . 7\,H_2O$$
$$NiVFl_5 . 7\,H_2O \quad \text{und} \quad NiCrFl_5 . 7\,H_2O.$$

Zu diesen Beobachtungen fügen die beiden italienischen Forscher noch hinzu, freilich ebenfalls ohne Messungen anzuführen, den „Isomorphismus" der rhombischen Verbindungen:

$$ZnVO_2Fl_3 . 7\,H_2O, \qquad ZnVOFl_4 . 7\,H_2O, \qquad ZnVFl_5 . 7\,H_2O,$$

von denen die erstere von Herrn Baker (Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 261) irrthümlich als $Zn_2OFl_2 . 2\,VOFl_3 . 14\,H_2O$ und als monoklin beschrieben wurde.

S. 271: Bei $(NH_4)_2CrO_4$ ist $\beta = 102^0\,19'$ und nicht $90^0\,39'$, wie aus Versehen angegeben worden ist.

In einer Arbeit über Doppelsulfate des Cers mit Am, K und Tl (Bull. soc. franç. de Minér. 1891, **14**, 83) giebt Herr Wyrouboff an, dass die meisten dieser Verbindungen verschiedenen Wassergehalt aufweisen, „ce qui les empêche d'être isomorphes entre elles, ou avec les combinaisons des familles voisines. Dans les cas rares où cette hydratation est identique, la forme cristalline est différente, probablement par suite de dimorphisme et de l'existence d'une forme instable". Im Zusatz zu S. 201 ist bereits auf die erfreuliche Wandlung der Ansichten dieses Forschers hingewiesen worden. Dort nimmt er Isodimorphie auf Grund isodimorpher Mischungen an, hier setzt er Dimorphismus als wahrscheinlich voraus, weil zwei sonst analoge Salze nicht isomorph sind, und will als isomorph nicht mehr zwei Körper anerkennen, wenn sie zwei verschiedenen Systemen angehören oder wenn sie verschiedenen Wassergehalt besitzen. Einstmals eiferte Herr Wyrouboff gegen derartige Ansichten und bezeichnete den von ihm bekämpften und nunmehr vertretenen Standpunkt als „orthodox" (Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 128) in offenbarer Verkennung des Gegensatzes zwischen einer auf Thatsachen fussenden Ueberzeugung und einem blinden Glauben. — Nur mit der Morphotropie kann sich Herr Wyrouboff immer noch nicht befreunden oder eigentlich mit dem Wort (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 91), welches für uns die Erscheinung bezeichnet, was ihn nicht hindert, zwischen Verbindungen, die nach obiger Bemerkung auch ihm selbst nicht mehr isomorph erscheinen dürften, geometrische Vergleiche anzustellen. So findet er eine geometrische Annäherung zwischen den Sulfaten u. s. w. der Kalium-Ammoniumreihe einerseits und der Natrium-Silberreihe andererseits, wobei er aber ausdrücklich hervorhebt: „On sait en effet que le sulfate de soude donne avec les sulfates d'ammoniaque et de potasse des sels doubles, non des mélanges isomorphes" (l. c. p. 93). Uebrigens was morphotrope Vergleiche anbetrifft, so stellt sie Herr Wyrouboff in allen seinen jüngsten Arbeiten an, vermeidet aber, die gefundenen, oft allerdings gekünstelten Beziehungen mit irgend einem Namen zu bezeichnen. Immerhin ist dies ein Fortschritt gegen früher, wo Alles schlechtweg „isomorph" hiess.

S. 272: Herr Wyrouboff (Bull. soc. franç. de Minér. 1892, **15**, 63) beschreibt eine grosse Reihe von Metawolframaten:

1.	$(NH_4)_2W_4O_{13}.8H_2O$.	tetragonal	$a:c$	$= 1:0,9747$	
2	$Rb_2W_4O_{13}.8H_2O$ . .	„	„	$= 1:0,9902$	
3.	$Na_2W_4O_{13}.10H_2O$ . .	„	„	$= 1:0,9930$	
4.	$MnW_4O_{13}.10H_2O$ . .	„	„	$= 1:0,9919$	
5.	$CdW_4O_{13}.10H_2O$ . .	„	„	$= 1:0,9936$	
6.	$DiW_4O_{13}.9H_2O$ . . .	rhombisch	$a:b:c$	$= 0,9736:1:1,2952$	
7.	$CeW_4O_{13}.9H_2O$ . . .	„	„	?	
8.	$LaW_4O_{13}.9H_2O$ . . .	„	„	?	
9.	$BaW_4O_{13}.9\frac{1}{2}H_2O$ . .	„	„	$= 0,9962:1:1,5070$	
10.	$CoW_4O_{13}.9\frac{1}{2}H_2O$ . .	„	„	$= 0,9878:1:1,3764$	
11.	$SrW_4O_{13}.8H_2O$ . . .	monoklin	$a:b:c$	$= 1,0556:1:0,7999$	$\beta = 90^0\ 21'$
12.	$MgW_4O_{13}.8H_2O$ . .	„	„	$= 0,6763:1:0,7792$	$\beta = 106^0\ 43'$
13.	$ZnW_4O_{13}.8H_2O$ . . .	„	„	$= 0,6626:1:0,7557$	$\beta = 105^0\ 57'$
14.	$NiW_4O_{13}.8H_2O$ . . .	„	„	$= 0,6555:1:0,7464$	$\beta = 106^0\ 22'$
15.	$CaW_4O_{13}.10H_2O$ . .	triklin	$a:b:c$	$= 1,0070:1:1,3694$	$\alpha = 91^0\ 2'$ $\beta = 93^0\ 0'$ $\gamma = 90^0\ 16'$
16.	$CeW_4O_{13}.10H_2O$ . .	„	„	$= 0,9838:1:0,5825$	$\alpha = 96^0\ 43'$ $\beta = 92^0\ 34'$ $\gamma = 91^0\ 30'$
17.	$LaW_4O_{13}.10H_2O$ . .	„	„	$= 0,9859:1:0,5786$	$\alpha = 97^0\ 2'$ $\beta = 93^0\ 50'$ $\gamma = 89^0\ 2'$
18.	$DiW_4O_{13}.10H_2O$ . .	„	„	?	

Abgesehen davon, dass diese Untersuchung diejenige des Herrn Scheibler (Journ. f. pr. Chem. 1861, **83**, 273) und die Angaben des Herrn D. Klein (Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 262) vielfach berichtigt, hat sie den Vorzug, auf Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern hinzuweisen. Merkwürdig ist die Beobachtung, dass das Ba- und das Co-Salz Mischkrystalle mit 7 bis 12,7 Proc. des letzteren liefern, welche geometrisch dem Ba-Salz durchaus entsprechen, in der Grösse des Winkels der optischen Axen aber intermediär sind. Noch auffallender ist das Zustandekommen von Mischkrystallen des Na- und des Mn-Salzes, mit 62,7 Proc. des ersteren. Dagegen sind die Krystalle, welche das Na- und das Am-Salz liefern, nicht sicher als Mischkrystalle anzusehen, denn ihre Analyse deutet ebenso gut auf eine Mischung mit $10H_2O$, als auch auf eine Verbindung nach festen Verhältnissen, und zwar kann sie entweder als

$$3Na_2W_4O_{13}.10H_2O + (NH_4)_2W_4O_{13}.10H_2O$$

oder aber als

$$3Na_2W_4O_{13}.10H_2O + (NH_4)_2W_4O_{13}.8H_2O$$

aufgefasst werden. Liegt eine Mischung vor, so darf sie als eine morphotrope Mischung angesehen werden; ist es aber ein Doppelsalz, so würde Morphotropie zwischen ihm und den beiden auch unter sich morphotropen Componenten anzunehmen sein. Wenn Herr Wyrouboff bemerkt (l. c. p. 87): „Il serait étrange de voir un sel changer d'hydratation sans changer sa forme cristalline; on ne connaît du moins jusqu'ici aucun exemple de ce genre“, so mag er an seine eigenen Angaben über die nahen Gestalten der Natriumchromate mit verschiedenem Wassergehalt (vgl. S. 271) und andere oben angeführten Fälle erinnert werden. Als isomorph dürfen gelten 1 und 2, 4 und 5, 6 bis 8, 9 und 10, 12 bis 14, 16 bis 18. Die Schreibweise der Cer-, Lanthan- und Didym-Verbindungen beruht auf der Annahme, dass die Atomgewichte dieser Elemente $^2/_3$ derjenigen sind, welche das periodische System angiebt.

Herr Wyrouboff vergleicht auch (Bull. soc. franç. de Minér. 1891, **14**, 203):

$CaCrO_4 . H_2O$ . . . rhombisch $a : b : c = 0,9977 : 1 : 0,7995$
$CaSO_4$ . . . . . . „ $b : c : a = 0,9992 : 1 : 0,8925$

Herr A. E. Nordenskiöld (Öfv. k. Vet.-Akad. Förh. 1874, **30**, Årg. Nr. 7, p. 3 bis 12) stellt zahlreiche Vergleiche zwischen wasserfreien und wasserhaltigen Salzen mit verschiedenem Wassergehalt an, wobei die Aehnlichkeiten allerdings fast durchgängig mit Hülfe von Multiplicationen der Axenwerthe hergestellt werden.

Herr Julius Thomsen (Pogg. Ann. 1874, Jubelband, S. 135) führt aus, dass viele Metallchloride zweiwerthiger (oder einwerthiger) Elemente sich durch die Formeln $RCl_2 . 2H_2O$, $RCl_2 . 4H_2O$, $RCl_2 . 6H_2O$ und $RCl_2 . 8H_2O$ ausdrücken lassen. Mit der ersten Gruppe hält er für isomorph wasserfreie Sulfate und Formiate zweiwerthiger, sowie Perchlorate, Perjodate und Permanganate einwerthiger Metalle. Der zweiten Gruppe gehören ebenfalls Sulfate und Formiate, sowie Hypophosphate an, aber mit $2H_2O$. Die dritte enthält neben Sulfaten und Formiaten noch Hyposulfate, sämmtlich mit $4H_2O$, umfasst ausserdem Chloroplatinate, Chlorostannate u. s. w. der Mg-Zn-Reihe mit $6H_2O$, Doppelnitrate mit $4H_2O$. Endlich werden der vierten Gruppe zugezählt Chlorate und Hypophosphate mit $6H_2O$. Herr Thomsen kommt auf Grund dieser „Isomorphieen" — und was ist dann nicht isomorph? — zu dem Ergebniss, dass die zwei Molekeln Wasser, welche die Chloride durchweg mehr als die mit ihnen vergleichbaren Salze führen, zur Molekel der Salzsäure gehören, so dass diese durch $ClOH_3$ ausgedrückt werden muss. Die mit einander verglichenen geometrischen Constanten werden überall durch Multiplication einander angepasst, was nicht dazu beiträgt, zu den Beweisführungen des Herrn Thomsen grösseres Vertrauen zu erwecken. — Auch Herr A. E. Nordenskiöld (Bihang k. Sv. Vet.-Akad. Handl. 1874, **2**, Nr. 2) findet in gewohnter Weise nicht vorhandene Aehnlichkeiten zwischen vollkommen abweichend zusammengesetzten Körpern.

S. 273: Zu der Ilmenit-Pyrophanit-Gruppe sind hinzuzufügen die von Herrn L. Bourgeois (Bull. soc. franç. de Minér. 1892, **15**, 194) durch Schmelzen der entsprechenden Metallchlorüre MCl_2 mit Titansäure erhaltenen Verbindungen: $MgTiO_3$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$. Sie sind, wie die von demselben Forscher ebenfalls synthetisch dargestellten $MnTiO_3$ und $FeTiO_3$ hexagonal, wahrscheinlich rhomboëdrisch-tetartoëdrisch. Herr Hautefeuille stellte vor längerer Zeit (Ann. chim. phys. 1865 [4], **4**, 167) $MgTiO_3$ dar, sah es aber, trotz des hexagonalen Habitus, für rhombisch an und verglich es mit dem von ihm ebenfalls erhaltenen „rhombischen" Perowskit. Herr Bourgeois hebt indessen ausdrücklich hervor, dass die hexagonalen Täfelchen optisch einaxig und negativ seien, wie die Krystalle des Pyrophanits, $MnTiO_3$.

Mit diesen Verbindungen besitzt eine gewisse Aehnlichkeit im chemischen Typus und nahe Beziehung in seinen geometrischen Constanten der Jeremejewit $AlBO_3$. Herr Groth (Tabell. Uebers. d. Min., Braunschweig 1889, 3. Aufl., S. 68) schreibt diesem Mineral ohne weitere Begründung die Formel eines basischen Metaborats, $AlO . BO_2$, zu. Herr R. Brauns (Opt. Anom. d. Kryst., Leipzig 1891, S. 280) erblickt in ihm

— da Herr Damour (Compt. rend. 1883, **96**, 675) neben Al_2O_3 und B_2O_3 noch 4,08 Proc. Fe_2O_3 fand — eine isomorphe Mischung der drei Oxyde. Zur Stütze seiner Ansicht, dass er kein Borat des Aluminiums sein könne, führt er die Unlöslichkeit des Jeremejewits in Säuren an, während alle anderen Borate ein entgegengesetztes Verhalten zeigen. Ferner hebt er die nahe Verwandtschaft zwischen Bor und Aluminium, sowie die Annäherung des B_2O_3 an die unbestimmten Oxyde wie Al_2O_3 hervor und bemerkt: „Eine Verbindung von beiden kann ich mir nur als unbeständig vorstellen.“ Dem gegenüber sei an die Widerstandsfähigkeit auch des Hambergits, $Be.OH.BO_3$ gegen Säuren erinnert. Auch ist nicht einzusehen, weshalb eine isomorphe Mischung widerstandsfähiger sein sollte, wenn in Betracht gezogen wird, dass z. B. Huantajayit, (Na, Ag)Cl, durch Wasser zersetzt wird, während AgCl unlöslich ist. Gegen eine isomorphe Mischung spricht noch, abgesehen von der Thatsache, dass die Analyse genau $(Al, Fe)_2O_3.B_2O_3$ ergeben hat und dass nichts auf eine hexagonale Krystallform von B_2O_3 hinweist, der Umstand, dass der Jeremejewit pyramidal-hemiëdrisch krystallisirt und die rhomboëdrischen Korund und Hämatit als Componenten in der Mischung wohl kaum enthalten dürfte. Zu einer Annahme pyramidal-hemiëdrischer Abänderungen von Al_2O_3 und Fe_2O_3 liegt aber durchaus kein Anlass vor. — Wenn auch das Molekularvolum des Jeremejewits = 26,16 denjenigen von Korund (25,3) und Hämatit (30,6) nahekommt, so ist dies für den Isomorphismus durchaus nicht maassgebend. Viel wahrscheinlicher ist eine der folgenden Möglichkeiten: entweder ist der Jeremejewit ein neutrales Orthoborat des Aluminiums, ableitbar von H_3BO_3, in welcher H_3 durch Al ersetzt ist und deswegen sehr beständig, oder aber liegt darin eine Molekularverbindung $Al_2O_3.B_2O_3$ vor, etwa dem Dolomit $CaMgC_2O_6$ vergleichbar. Wie dieser dem Calcit und dem Magnesit morphotrop ist, obwohl er einer anderen Abtheilung des hexagonalen Systems angehört, würde auch der pyramidal-hemiëdrische Jeremejewit dem rhomboëdrischen Korund morphotrop sein. — Die morphotrope Reihe würde dann, unter Weglassung der wohl kaum hierher gehörenden Katapleït und Kaliumbromat, in drei Abtheilungen zerfallen:

1. Hexag.-rhomboëdr.	Chromoxyd	Cr_2O_3	c = 1,3770
„	Korund	Al_2O_3	= 1,3636
„	Hämatit	Fe_2O_3	= 1,3603
„	Titanoxyd	Ti_2O_3	= 1,3160
2. Hexag.-pyram.-hemiëdr.	Jeremejewit	$AlBO_3$	$2c$ = 1,3672
3. Hexag.-rhomb.-tetart.	Magnesiumtitanat .	$MgTiO_3$	
„	Nickeltitanat	$NiTiO_3$	
„	Kobalttitanat	$CoTiO_3$	
„	Ilmenit	$FeTiO_3$	c = 1,3846
„	Pyrophanit	$MnTiO_3$	= 1,3692

Auf Z. 10 v. u. muss es Ti_2O_3 statt Ti_3O_3 heissen. Auch sind die hier angegebenen Werthe für die Axe c genauer als dort.

S. 275 (als Schluss von „morphotrope Reihen“): Dass heteromorphe Modificationen einer Substanz geometrische wie physikalische Analogieen („Polysymmetrie“) darbieten und Vergleiche zulassen, ist S. 71 ff. gezeigt worden. Weiter (S. 263) wurde ausdrücklich hervorgehoben, dass ihre

geometrischen Beziehungen als morphotrope aufgefasst werden können. Auf S. 225 findet sich auch ein Hinweis auf die geometrischen Beziehungen isodimorpher Körper, welche sich aus dem Polymorphismus jeder der beiden einander gegenüber gestellten Substanzen ableiten liessen. Es sind daher bei zwei Körpern A und B mit je zwei Modificationen α und β Vergleiche möglich nicht nur zwischen A_α und B_α bezw. A_β und B_β (Isomorphismus), sondern auch zwischen A_α und A_β bezw. B_α und B_β (Polysymmetrie) und daher auch zwischen A_α und B_β und umgekehrt zwischen A_β und B_α (vergl. auch S. 164). — Physikalische Beziehungen der isodimorphen Körper versuchte Herr Sam. Rideal (Ber. chem. Ges. 1886, **19**, 589) ausfindig zu machen durch Vergleich der Molekularvolume von As_2O_3 und Sb_2O_3, sowie von SnO_2 und TiO_2. Unwesentlich ist hierfür, dass er die beiden ersten Körper für isodimorph und die doppelbrechende Modification von As_2O_3 für rhombisch hält (vergl. S. 40). Bedenklicher ist die angebliche Kenntniss des specifischen Gewichtes des rhombischen SnO_2 (vergl. S. 41). — Aus folgenden Werthen:

	Specifisches Gewicht		Molekularvolum	
As_2O_3 . . .	regulär 3,706;	monoklin 4,00	regulär 53,4;	monoklin 49,5
Sb_2O_3 . . .	„ 5,26;	rhombisch 5,57	„ 54,7;	rhombisch 51,5

schliesst Herr Rideal: 1. dass das Molekularvolum der regulären Modificationen grösser ist, als das der doppelbrechenden; 2. dass die Differenzen zwischen den Molekularvolumen beider Modificationen, sowohl von As_2O_3, als auch von Sb_2O_3, fast gleich sind; 3. dass auch in den Differenzen beider Substanzen annähernde Gleichheit besteht, und betont, dass alle diese Differenzen nur kleine Werthe sind gegenüber denjenigen der Molekularvolume. — In der Dioxydreihe sind die zum Vergleich herangezogenen Werthe folgende:

	Specifisches Gewicht		Molekularvolum	
SnO_2 . . .	tetragonal 6,7;	rhombisch 3,87	tetragonal 22,4;	rhombisch 22,3
TiO_2 . . .	„ 6,72;	„ 4,03	„ 20,57;	„ 19,8

und die Folgerungen den obigen analog. Endlich wird der Satz aufgestellt, dass die Molekularvolume der Dioxydreihe mit steigendem Atomgewicht wachsen, ein Satz, welcher mit einer am Eingang des Artikels befindlichen, allerdings falschen Behauptung, dass isomorphe Verbindungen gleiche Molekularvolume besitzen, im Widerspruch steht. Der zahlenmässige Beweis ist:

	TiO_2	ZrO_2	SnO_2	ThO_2
Molekularvolum	19,8	20,14	22,35	28,7

Der Werth all' dieser Ausführungen wird auf ein recht geringes Maass hinabgedrückt durch den Umstand, dass beim Vergleich der tetragonalen Modificationen von TiO_2 und SnO_2 statt des dem Zinnstein isomorphen Rutils der gänzlich abweichende, wenn auch ebenfalls tetragonale Anatas herangezogen wird, und in der Reihe der vier tetragonalen Dioxyde der Werth der rhombischen Modification des TiO_2 (Brookit) statt des Werthes des Rutils figurirt.

S. 275 (vor den letzten Absatz einzufügen): Nachdem G. Rose (Gilb. Ann. 1823, **73**, 173) die Species Albit und Anorthit aufgestellt und

auch den seit 1775 durch die Missionare der Brüdergemeine von der an der Mündung des St. Laurenzstromes gelegenen Insel St. Paul her bekannt gewordenen Labradorit beschrieben hatte, war es Joh. Friedr. Chr. Hessel (Taschenb. f. d. ges. Miner. 1826, **1**, 289 bis 333), der die einzig richtige Deutung der chemischen Zusammensetzung des letztgenannten Minerals gab. Allein, wie anderen nicht minder wichtigen Schriften Hessel's wurde auch dieser Arbeit das unbegreifliche Loos zu Theil, unbeachtet zu bleiben. Herrn J. Lemberg (Zeitschr. d. geol. Ges. 1891, **43**, 254) ist es zu verdanken, wenn sie nach dreizehnhalb Decennien der Vergessenheit entrissen worden ist. — Von Kalknatronfeldspathen war 1826 nur der Labradorit bekannt — den Oligoklas stellte Breithaupt (Pogg. Ann. 1826, **8**, 258) allerdings noch in demselben Jahre auf — aber Hessel erkannte in ihm eine Mischung von Albit und Anorthit und gab ihm die Formel:

$$(3\,R'''S_3 + R'S_3) + 3\,(3\,R'''S + R''S)$$

d. h.: $$(\underbrace{Al_2O_3 . 3\,SiO_2 + Na_2O . 3\,SiO_2}_{\text{Albit}}) + 3\,(\underbrace{Al_2O_3 . SiO_2 + CaO . SiO_2}_{\text{Anorthit}})$$

ja sagte divinatorisch eine allgemein gültige Mischungsformel

$$x\,(3\,R'''S_3 + R'S_3) + y\,(3\,R'''S + R''S)$$

voraus, in welcher x und y veränderliche Grössen, die auch den Werth 0 haben konnten, bedeuteten (l. c. S. 329).

Dann bürgerten sich andere Anschauungen ein. Der Arbeit Hessel's geschah keine Erwähnung oder höchstens in wenig anerkennender Weise. So äusserte Breithaupt (Pogg. Ann. 1826, **8**, 81): „Herr Prof. Hessel sucht ferner eine chemische Formel für alle Feldspathe, und findet auch eine zweigliedrige. Aber sie ist nicht allein weitschichtig, sondern unter gewissen Umständen bekommt das erste, und unter anderen Umständen das zweite Glied den 0-Werth, und der Hauptzweck jeder chemischen Formel, die unmittelbare Anschauung der Art von binären Verbindungen geht dabei verloren." Breithaupt entging demnach der wahre Sinn der Formel, welche nicht eine binäre Verbindung, sondern eine Mischung darstellen wollte. In der Auffassung der Feldspathe bereitete sich wohl ein Umschwung vor, nunmehr aber ohne Kenntniss der Hessel'schen.

S. 282, Zeile 17 v. u. Text, ist der Satz „Verlangt man" u. s. w. folgendermaassen abzuändern:

Verlangt man von isomorphen Körpern ausser der Mischbarkeit und der Continuität, sowohl der chemischen Zusammensetzung als auch der physikalischen Eigenschaften in der Mischungsreihe, noch Analogie in der Zusammensetzung der Componenten, so . . .

S. 287, Anm. 1, Zeile 1 hinter 227 einfügen: 1891, **8**, 57.

S. 290, Zeile 6 v. u. letzte Spalte statt: —0,021 lies: —0,011.

S. 295: Während K und Ag in ihren Verbindungen niemals isomorph auftreten, und das Doppelsalz $KAg(NO_3)_2$ nur in geometrischer und physikalischer Beziehung dem Barytocalcit an die Seite gestellt, nicht aber im chemischen Verhalten mit ihm verglichen werden darf, lehrte C. v. Hauer ein wahres Analogon dazu kennen (Pogg. Ann. 1865, **125**, 635). Er zeigte, dass Kupfervitriol, welcher ja mit den Vitriolen der

Mg-Reihe isomorphe Mischungen liefert, und zwar sowohl nach der Zusammensetzung $(Cu, R)SO_4 . 5 H_2O$ als auch nach der Formel $(Cu, R)SO_4 . 7 H_2O$, ausserdem auch noch im Stande ist, mit den Sulfaten derselben Metalle Doppelsalze nach festen Verhältnissen zu bilden. Sie entsprechen der Formel $CuR_2(SO_4)_3 . 21 H_2O$, in welcher R = Ni, Co, Zn, Mg, Fe sein kann. Das Ni- und das Co-Salz sind nach Herrn **Brezina**'s Messungen triklin und mit der Gestalt des Kupfervitriols nahe übereinstimmend:

	Ni- oder Co-Salz	$CuSO_4 . 5 H_2O$.
100 . 010	79° 15′	79° 19′
100 . 101	83°	85° 14′
010 . 101	100°	105° 33′

Die Aehnlichkeit ist nur eine geometrische, „ohne Isomorphismus und ohne Episomorphismus".

Berichtigungen.

Seite 10, Zeile 12 v. o. lies: Aufführung statt: Ausführung.
„ 53, „ 10 bis 7 v. u. sind zu streichen.
„ 58, „ 17 v. o. hinter „Modification" einsetzen: — triklin (stabil), rhombisch (labil) —
„ 72, „ 7 v. o. lies: $HNaC_4H_4O_6 . H_2O$ statt: $HNaC_4H_4O . 2 H_2O$.
„ 104, „ 12 bis 16 v. o. lies: $3 PtCy_2$ statt: $3 PtCy_3$.
„ 107, „ 24 v. o. lies: Melville statt: Mellville.
„ 161, „ 23 v. o. lies: Kaliumeisenalaun statt: Eisenalaun.
„ 274, „ 23 v. o. lies: Ferriten, Manganiten, Metaboraten statt: Ferraten, Manganaten, Boraten.
„ 290, „ 3 v. o. lies: 2,670 + 0,025 statt: 2,668 + 0,027.
„ 323, „ 22 v. o. lies: avons statt: avans.
„ 325, „ 7 v. u. zwischen „hierfür" und „das" einsetzen: beim Brookit.
„ 335, „ 22 v. o. lies: $KClO_3$ statt: $KClO_4$.

NAMENREGISTER.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

V.

W.

Z.

SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

...erte Auflage.

... Preis 30 M.

...he Reactionen.

... Elemente und
... zu den Methoden der

Haushofer,

Mitglied der Königl. Bay...

in München.

geh. Preis 4 M.

...eralbestim...

...shofer,

...chen, Mitglied der König...
...issenschaften.

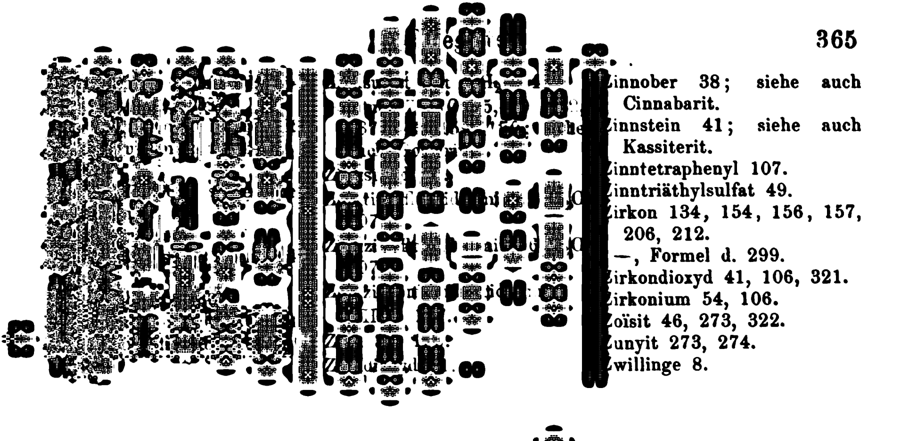
geh. Preis 5 M.

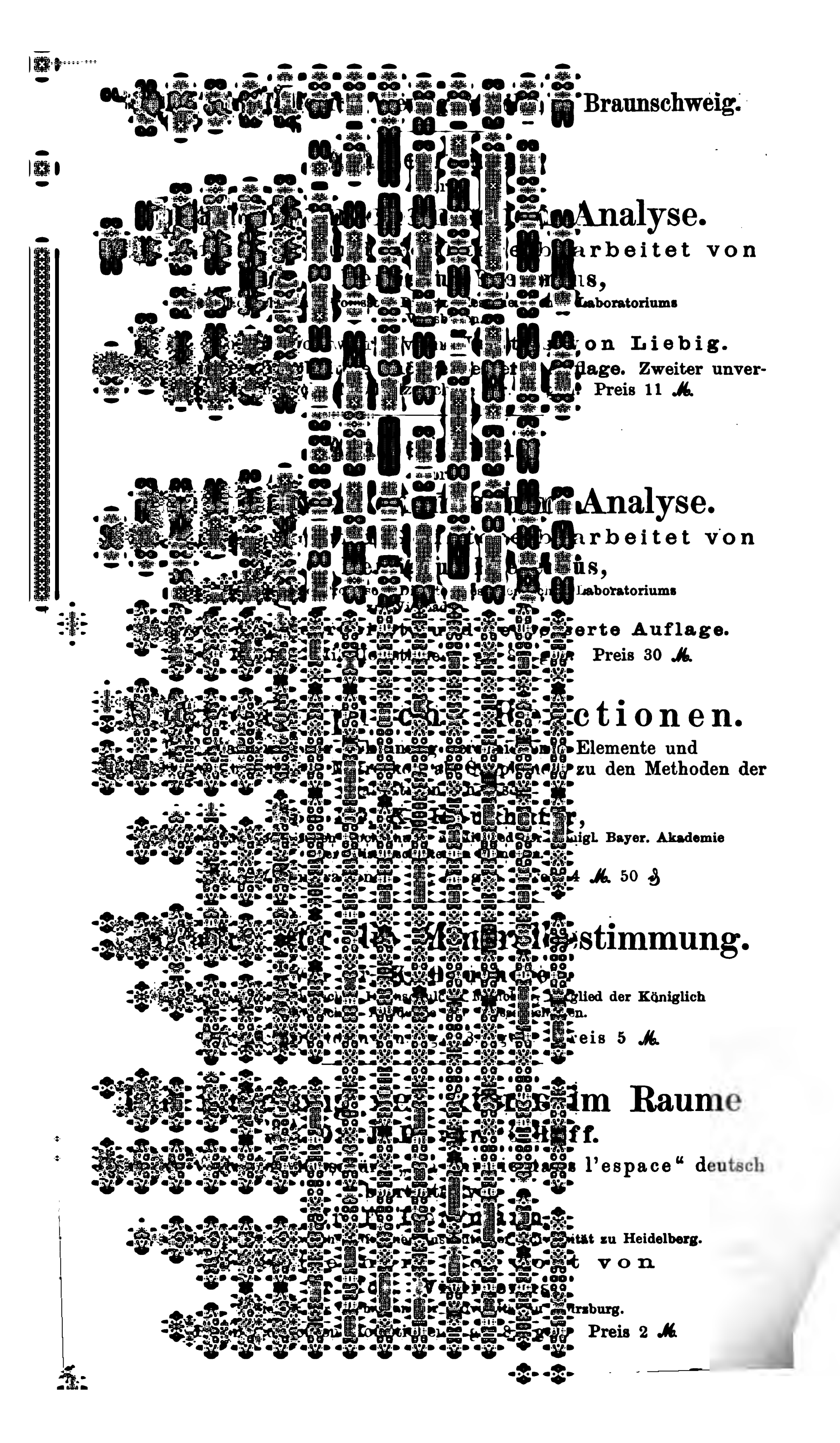
...ne im Raume

...Hoff.

...dans l'espace...

... zu Heidelberg





Braunschweig.

Analyse.

arbeitet von

Laboratoriums

von Liebig.

Auflage. Zweiter unver-

Preis 11 *M.*

Analyse.

arbeitet von

Laboratoriums

erte Auflage.

Preis 30 *M.*

ctionen.

Elemente und

zu den Methoden der

igl. Bayer. Akademie

4 *M.* 50 *₰*

stimmung.

glied der Königlich

eis 5 *M.*

im Raume

ff.

l'espace" deutsch

ität zu Heidelberg.

von

rzburg.

Preis 2 *M.*

